Postverlagsort Dresden

BAND 83 APRIL 1938 HEFT 1

UNIVERSITY OF ... 1
MAY 9 1938
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Einladung zur XII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Stuttgart 1

Valentiner, S. (Clausthal), Adhäsionsenergiebestimmungen und eine Betrachtung über die Möglichkeit der Bildung einer Sammlerkennziffer. Ein Beitrag zur Schaumschwimmaufbereitung (mit 5 Abb.) 1

Hoffmann, K. (Leipzig), Über eine neue Lichtquelle für die Ultramikroskopie, die Hg-Höchstdrucklampe (mit 4 Abb. und 2 Tafeln) 9

Ostwald, Wo., und **H. Erbring** (Leipzig), Zur Dynamik gewisser Flüssigkeitsbewegungen in Kapillarsystemen [Lloyd-Effekt] (mit 9 Abb) 13

Manegold, E., und **K. Solf** (Dresden), Über Kapillarsysteme, XX/1. Zur Dynamik des Diffusionshebers (mit 7 Abb.) . 19

Manegold, E., und **K. Solf** (Dresden), Über Kapillarsysteme, XXI/1. Ortsgebundene Reaktionen im Diffusions- bzw. Strömungsfeld [Modellbetrachtungen] (mit 2 Abb.) 24

Riedel, W. (Dresden), Über ein Tropfen-Phänomen (mit 2 Abb.) 31

Cheesman, D. F., und **A. King** (London), Entmischung von Emulsionen (mit 8 Abb.) 33

Katsurai, T. (Tokyo), Über ein durch Zerreiben von Ferro- und Ferrisalz entstandenes Gel. 37

Lottermoser, A., u. **R. Steudel** (Dresden), Über den Einfluß oberflächenaktiver Anionen und Kationen auf Halogensilbersole und photographische Emulsionen, II. Die Messung der Aufnahme von oberflächenaktiven Alkyl-Pyridiniumkationen durch Jodsilber (mit 11 Abb.) 37

von Przylęcki, St. J. (Warschau), Versuch einer Klassifikation der biologischen Kolloide, II. [Analyse und Bestimmung der Bindungsarten] (mit 9 Abb.) 51

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken), Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose, IV. Über die Art des mizellaren Aufbaues der Hydratzellulosefasern und die Vorgänge bei ihrer Deformation (mit 20 Abb.) 71

Lüppo-Cramer (Jena), Anomale Adsorption bei photographischen Vorgängen (mit 2 Abb.) 83

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Harders-Steinhäuser, M. (Gießen), Polarisationsoptische Erforschung der Struktur des Zahnschmelzes (mit 8 Abb.) . . 86

Hoffmann, E. (Wien), Herstellung, Eigenschaften und Korngrößebestimmung mineralischer Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung des Graphits (Schluß) (mit 2 Abb.) 99

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Referate:
II. Film- und Fadenforschung 104
III. Kolloidforschung 104
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 106
VI. Biochemie und Medizin 106
VII. Technische Kolloidforschung 111

Bücherbesprechungen 116

Patent-Teil:

Otto, G. (Ludwigshafen a. Rh.), Neue Wege und Verfahren in der Lederfärberei 120

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Philippoff, W., Über die Strömung von Stoffen mit Fließfestigkeit. (Zur Theorie der Strukturviskosität, III.)

Polson, A., Über die Diffusion von Zellulosederivaten.

Socher, H., Zur Patentlage auf dem Gebiet der photographischen Emulsionstechnik.

Hoffmann, E., Die Herstellung kolloider Präparate anorganischer Stoffe mit Hilfe hydrophiler Kolloide (Schutzkolloide).

Krczil, Fr., Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe.

Neuschul, P., Pharmazeutische Industrie und Kolloidchemie, IV.

Manegold, E., Über Kapillarsysteme, XIX, 8. Permeabilität. Experimenteller Teil.

Lottermoser, A., und F. Wultsch, Beiträge zur Kenntnis der Reifung von Viskoselösungen.

Astbury, W. T., Röntgenstrahlen-Abenteuer unter den Eiweißkörpern.

Sauer, E., und K. Hagenmüller, Über den Einfluß des Fettgehalts im Kasein bei dessen Verwendung zur Herstellung von Kaltleimen.

Hoffmann, K., und H. A. Wannow, Vergleichende Untersuchungen der Durchlässigkeit und der Teilchenzahlen bei der Koagulation von As_2S_3-Solen.

Edelmann, K., Über die Adsorption von aliphatischen Aminen und von Eiweißspaltprodukten an Aluminiumoxyd aus wässeriger Lösung.

Lunde, G., E. Heen und E. Öy, Untersuchungen über Alginsäure, I. Über die Konstitution der Alginsäure.

Kanamaru, K., T. Takada u. K. Aikawa, Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, I, II.

Kanamaru, K., T. Takada u. K. Maeda, Elektrokinetische Untersuchungen über die lyophilen Eigenschaften von Zellulosederivaten. IV.

Kanamaru, K., A. Shiratori u. T. Nakamura, Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate, VI.

Kanamaru, K., A. Shiratori u. T. Nakamura, Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose, VII.

Kanamaru, K., Untersuchungen über den Mahlungsvorgang, I.

Kanamaru, K., und J. Chao, Die Aufnahme von Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten durch Zellulose und deren Derivate.

Vogl, H., Die neuere Kunststoffchemie im Lichte der Kolloidforschung. (An Hand der neuesten Patentliteratur.)

Buzágh, A. v., und Z. Szabó, Über die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe, VII.

Buzágh, A. v., und K. Dux, Über die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe, VIII. Über die Haftfähigkeit von Kalziumkarbonat-Teilchen in Elektrolytlösungen.

Heen, E., Untersuchungen über Alginsäure, III. Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen.

Kringstad, H., und G. Lunde, Untersuchungen über Alginsäure, II. Röntgenuntersuchungen an gesponnenen Alginsäurefäden.

Balarew. D., Gelwasser in Skeletten und Makrokristallen.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Samec, M., und M. Blinc, Ergebnisse der Stärkeforschung (1. Kapitel).

Spychalski, R., Das kolloide Silber. I. Ultramikroskopie, Art und Zerteilungsgrad.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. erbitte direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.**

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Wien 156672, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

83. Band April 1938 Heft 1

Der Vorstand der **Kolloid-Gesellschaft** ladet die Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur

XII. Hauptversammlung in Stuttgart

am 16. und 17. September 1938

also unmittelbar vor der

Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Stuttgart

Hauptthema:

Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme

Einzelheiten des Programms folgen in den nächsten Heften der Kolloid-Zeitschrift

---

Adhäsionsenergiebestimmungen und eine Betrachtung über die Möglichkeit der Bildung einer Sammlerkennziffer.

Ein Beitrag zur Schaumschwimmaufbereitung.

Von S. Valentiner, Clausthal. (Eingegangen am 8. Februar 1938.)

(Aus dem Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal.)

Inhalt: Einleitende Bemerkung. — I. Ziel und allgemeines Ergebnis der Untersuchung: Zwei Forderungen für die Möglichkeit des Schwimmens. II. Beurteilung der Erfüllung der ersten Forderung. a) Bisheriges Maß der Güte eines Sammlers. b) Adhäsionsenergie als Maß der Adsorption. III. Experimentelle Bestimmung der Adhäsionsenergie einiger Systeme. — Zusammenfassung.

Einleitende Bemerkung.

Wenn man die großen Zusammenstellungen von Sammlern überblickt, die bei der Schwimmaufbereitung von Erz und Kohle Verwendung finden können, oder wenn man die Anpreisungen verschiedener Firmen für diesen und jenen Sammler hört, dann kann man den lebhaften Wunsch technischer und industrieller Werke nach einer „Kennzahl" verstehen, aus der auf die besondere Brauchbarkeit eines Sammlers für den oder jenen Zweck geschlossen werden kann. Freilich ist in einem kleineren oder größeren Versuch die Brauchbarkeit eines Reagens wohl einigermaßen festzustellen; doch sind damit mehr oder weniger große Kosten und Verlust an Material und Zeit verbunden, und ganz kleine Versuche sind meist nicht genügend aufschlußreich. Wertvoll wäre es, wenn man die Sammlerwirkung auf eine oder einige wenige physikalische oder chemische Konstanten zurückführen könnte, die in einem oder schließlich auch in einigen exakten Versuchen zu bestimmen wären und deren Werte die Güte des Sammlers für einen vorliegenden Fall zu charakterisieren gestatteten. Es ist dies begreiflicherweise mehrfach versucht worden, doch ohne befriedigenden Erfolg.

Daß es bisher nicht gelungen ist, hängt erstens damit zusammen, daß die bei der Flotation auftretenden Vorgänge noch immer nicht ganz klar erkannt sind und eine für alle Fälle brauchbare Theorie noch nicht existiert, und zweitens damit, daß gewisse molekulare Kräfte und Wirkungen noch nicht genau genug gemessen werden können, um ihre Werte den Ansätzen der Theorie mit Vorteil zugrunde legen zu können.

Abkürzung für Literaturnachweis
Kolloid-Z.

1. Ziel und allgemeines Ergebnis der Untersuchung: Zwei Forderungen für die Möglichkeit des Schwimmens.

Die Untersuchung, über die im folgenden berichtet wird, war zu dem Zwecke unternommen, an einigen Kombinationen bisherige Vorschläge einer die Güte des Sammlers charakterisierenden Größe sorgfältig nachzuprüfen, in der Hoffnung, dabei auf wesentliche Einflüsse aufmerksam zu werden, die die Theorie bisher unbeachtet gelassen hat, aus der heraus die Schwimmaufbereitung verstanden werden soll. Versuche und Überlegungen haben dabei ergeben, daß es zur Erklärung des Aufschwimmens in der Aufbereitung nicht genügt, nur auf die Beziehung von Sammler und Materialoberfläche einzugehen, sondern daß für das Schwimmen auch die gegenseitige Wirkung der von Sammler- und Schäumermolekülen gebildeten Häutchen von wesentlicher Bedeutung ist. Der Schäumer hat nicht nur die Aufgabe, einen Schaum zu liefern, um die Grenzfläche zwischen Luft und Flüssigkeit zu vergrößern, er wirkt selbst auf die mit Sammlermolekülen umgebenen Teilchen sammelnd. In dieser einfachen Ausdrucksweise wird die Aussage kaum auf Widerspruch stoßen. Und doch hat man bisher das Vorhandensein der Anziehungskräfte zwischen Sammlermolekülen und Schäumermolekülen, die für das Schwimmen notwendig sind, als unbeachtlich in den Überlegungen beiseite gelassen. Immer wieder ist versucht worden, aus Eigenschaften des Sammlers und der Materialoberfläche allein heraus über die Brauchbarkeit eines Sammlers zu urteilen.

Ein Beispiel mag das näher erläutern: Wasser mit ganz geringem Zusatz von Xanthat oder Kresol zeigt an Bleiglanz einen kleineren Randwinkel als reines Wasser[1]), obgleich Xanthat und Kresol als ganz besonders wirksame Schwimmittel für Bleiglanz bekannt sind. Die Sache liegt hier so: An der Bleiglanzoberfläche werden die Xanthatmoleküle adsorbiert; das ist mehrfach nachgewiesen; Xanthat ist aber in Wasser löslich, und so werden bei der Adsorption der Xanthatmoleküle an der Bleiglanzoberfläche aus der wässerigen Lösung auch Wassermoleküle an der Oberfläche festgehalten, mindestens so lange nicht eine monomolekulare Schicht von Xanthat um das Bleiglanzteilchen sich gebildet hat. Andere Faktoren müssen also mitwirken, wenn die Teilchen zum Schwimmen gebracht werden sollen.

Dieses Beispiel zeigt, daß der Vorgang durch die Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit des Reagens im Wasser mitbestimmt wird, und man kann die drei Fälle unterscheiden: 1. Sehr geringe Löslichkeit; die polaren Teile der Moleküle sind zur Oberfläche gerichtet und dem Wasser entzogen; lange unpolare Kohlenwasserstoffketten stehen von der Oberfläche ab, an denen auch das Wasser nicht angreift und die daher die Oberfläche vor Benetzung schützen (große Randwinkel reinen Wassers an der mit Sammlermolekülen versehenen Oberfläche); 2. größere Löslichkeit; kürzere Kohlenwasserstoffketten; nicht völlige Verdrängung des Wassers von der Oberfläche; 3. sehr große Löslichkeit; Benetzung der Oberfläche durch Wasser, das mit dem im Wasser gelösten Reagens an der Oberfläche haftet. — Neben der Löslichkeit selbst spielt für das Verhalten des Wassers und die Ausbildung des Randwinkels offenbar auch eine Rolle, wie weit diese Löslichkeit in Anspruch genommen ist, d. h. die Menge der gelösten Substanz. Wenn trotzdem in allen Fällen eine Aufnahme und Ansammlung der Teilchen in den Grenzflächen: Gasblase—Flüssigkeit möglich ist und stattfindet, so liegt das daran, daß zwischen der adsorbierten Schicht und der Gasblasengrenzschicht Anziehungskräfte auftreten, die merklich werden, wenn diese Schichten sich sehr nahe kommen. Das Vorhandensein dieser Anziehung zwischen den Schichten wird durch die folgende energetische Betrachtung gefordert: Im Fall einer wässerigen Lösung einer kapillaraktiven Substanz hat ein Volumenelement an der Oberfläche (mit der größeren Konzentration wegen der Oberflächenadsorption) eine geringere Energiedichte als ein Volumenelement im Innern der Lösung. Schließen also zwei Oberflächenhäute nur ein kleines Flüssigkeitsvolumen ein, so daß bei einer Annäherung in den Volumenelementen, die sich in der Mitte zwischen beiden Oberflächen befinden, eine Änderung der Konzentration merkbar werden würde, so entspricht der Annäherung eine Abnahme von potentieller Energie und die Annäherung muß stattfinden. Eine solche Annäherung muß auch zu beobachten sein, wenn die Oberflächenhäutchen aus verschiedenen Mole-

[1]) Zu unterscheiden davon ist der Fall, daß wir den Randwinkel an einem Tropfen reinen Wassers auf der infolge der Adsorption von Xanthatmolekülen veränderten Oberfläche bestimmen. Es sei in diesem Zusammenhang auf eine jetzt in „Metall und Erz" erscheinende Arbeit von Ph. Siedler und E. Wagner aufmerksam gemacht, deren Einsicht mir freundlicherweise gestattet wurde. In ihr wird auch eindringlich darauf hingewiesen, daß es etwas verschiedenes ist, wenn man eine reine Oberfläche einer Lösung und wenn man eine durch Adsorption des gelösten Stoffes veränderte Oberfläche reinem Wasser aussetzt.

külen bestehen, also z. B. aus den Molekülen des Sammlers und den Molekülen des Schäumers. Bei der Bewegung der Schaumblasen zu den Erzteilchen während der Entstehung und dem Aufsteigen der Schaumblasen gelangen die Erzteilchen und mit ihnen die Häutchen von größerer Konzentration in solche Nähe, daß die weitere Annäherung durch das Streben nach Abnahme der potentiellen Energie (Anziehungskräfte) erzwungen wird[2]). Solches findet nicht statt, wenn an den festen Teilchen keine Anreicherung, Adsorption auftritt, also an den Teilchen, die nicht aufschwimmen sollen. Dieser Annäherung dürfen nun aber nicht Molekularkräfte der Sammler- und Schäumermoleküle entgegenwirken, etwa in der Weise, daß die Sammlermoleküle zerstörend auf den Schaum wirken oder die Schäumermoleküle zerstörend auf die adsorbierte Schicht der Sammlermoleküle. Bei der Konstitution der in der Praxis gebrauchten Reagenzien ist diese Gegenwirkung nicht zu erwarten. Vielmehr ordnen sich die verschiedenen Arten von Molekülen in die Schichten ein, wodurch das Haften des festen Teilchens an der Gasblase gewährleistet ist. Besonders einfach liegen die Verhältnisse, wenn Schäumer und Sammler ein und dasselbe Reagens sind.

So müssen also, wenn eine Trennung von Material durch das Schaumschwimmverfahren möglich sein soll, die beiden Forderungen erfüllt sein:

1. Adsorptionsfähigkeit der einen Komponente des zu trennenden Gemisches gegenüber den Sammlermolekülen;

2. Anziehung der Schichten, von denen die eine aus Sammlermolekülen, die andere aus schaumbildenden Molekülen besteht, und störungsfreie Einordnung der einen Molekülart in die andere.

So wichtig nun auch für die Erklärung des Schwimmvorganges selbst der Hinweis auf die zweite Forderung ist, so kann man in den Fällen der Praxis doch meist von der Nachprüfung ihrer Erfüllung absehen, da wir es in der Praxis fast ausschließlich mit kapillaraktiven Stoffen bei den Sammlern und Schäumern zu tun haben und für diese Stoffe die zweite Forderung (freilich auch mehr oder weniger gut) erfüllt ist. Die Wirkung der drückenden Reagenzien beruht, wie es scheint, übrigens nicht selten auf der gegenseitigen Störung der verschiedenen Molekülarten.

[2]) Dieser Vorgang geht dem Vorgang der Einordnung der Sammler- und Schäumermoleküle voraus, den z. B. Ph. Siedler in Kolloid-Z. 68, 101 (1933) näher skizziert hat.

Für die Angabe der Brauchbarkeit eines Sammlers wird freilich auch auf die zweite Forderung Bezug genommen werden müssen. Es ist bisher nicht geschehen, und es fehlt auch einstweilen an einer genügend durchgebildeten Methode der Prüfung. Durch besondere Versuche ist die Praxis freilich gefühlsmäßig bereits immer bemüht gewesen, Sammler und Schäumer aufeinander „abzustimmen".

II. Beurteilung der Erfüllung der ersten Forderung.

a) Bisheriges Maß der Güte eines Sammlers.

Die Adsorptionsfähigkeit der einen Komponente des zu trennenden Gemisches gegenüber solchen Molekülen zu kennen, die die zweite Forderung erfüllen, bildet damit bisher die einzige Grundlage der Charakterisierung der Güte eines Sammlers für einen bestimmten Zweck. Sie ist mehr oder weniger direkt bestimmt worden[3]) und zu ihrem Nachweis ist in ausgedehntem Maße seit 1914[4]) die Ausbildung des Randwinkels der Sammlerlösung oder des reinen Lösungsmittels auf den Oberflächen der festen Körper herangezogen worden. Luyken und Bierbrauer[5]) fanden einen ausgezeichneten Parallelismus zwischen Anwachsen des Randwinkels von Wasser an Quarz, Kalkspat, Apatit bei zunehmender Einwirkung von Natriumpalmitat auf die Oberfläche und dem Anwachsen des Schwimmvermögens so behandelter Mineralien, beides bedingt durch die fortschreitende Adsorption des Natriumpalmitats und seine fortschreitende Oberflächenreaktion. — Rehbinder und seine Mitarbeiter[6]) bezeichnen den Cos. des Randwinkels ϑ als ein quantitatives Maß der „Benetzbarkeit" des festen Stoffes durch die Flüssigkeit und haben den Einfluß der Adsorptionsschichten grenzflächenaktiver Stoffe auf den Randwinkel eingehend studiert und dabei gezeigt, wie man z. B. die Oberflächenreaktionen durch Randwinkelmessungen quantitativ verfolgen kann. Mit dem Produkt $\cos\vartheta \cdot \gamma$, wenn γ die Oberflächenenergie der Flüssigkeit bedeutet, geben Rehbinder und seine Mitarbeiter die Flotationskraft oder „Flotaktivität" eines Flotoreagens an und schließen auf ein Maß der Flotaktivität aus dem Wert der

[3]) K. Kellermann und E. Peetz, Kolloid-Z. 44, 296 (1928).

[4]) S. Valentiner, Physik. Z. 15, 425 (1914); Metall u. Erz 11, 455 (1914); H. Schranz, Metall u. Erz 11, 462 (1914).

[5]) W. Luyken und E. Bierbrauer, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf 11, 37 (1929).

[6]) P. Rehbinder, M. Lipetz, M. Rimskaja und A. Taubmann, Kolloid-Z. 65, 268 (1933).

Konzentration c_i, die notwendig ist, damit $\cos\vartheta = 0$ wird (sein Zeichen wechselt); je geringer die „Inversionskonzentration" c_i ist, um so größer die Flotaktivität, die sie $= 1/c_i$ setzen. Es scheint freilich nicht, daß dadurch die Brauchbarkeit eines Reagens wirklich maßgebend und genügend charakterisiert werden kann, da in der Praxis die Konzentration nicht allein eine Rolle spielt, wenn es auch erwünscht ist, Substanzen zu benutzen, die in möglichst geringer Konzentration gut wirksam sind.

Auf die Schwierigkeit der Deutung der Randwinkelmessungen ist mehrfach hingewiesen worden. Da der Randwinkel durch die Oberflächenbeschaffenheit bestimmt wird, kommt es, sobald man Schlüsse aus seiner Größe auf Adsorption und Schwimmfähigkeit ziehen will, darauf an, diejenige Oberflächenbeschaffenheit für die Randwinkelmessung herzustellen, die die aufzuschwimmenden Teilchen in der Praxis besitzen. Ferner ist zu beachten, daß der Randwinkel einen anderen Wert zeigen muß, wenn reines Wasser auf die vorher durch Adsorption eines Reagens veränderte Oberfläche gegeben wird, als wenn eine die Oberfläche verändernde wässerige Lösung dieses Reagens auf die reine Oberfläche getropft wird (vgl. Fußnote 1). So zeigt sich (vgl. obiges Beispiel und siehe Tabelle Ib u. Ic) z. B. eine starke Abnahme des Randwinkels von Kresol- und von Xanthatlösungen wachsender Konzentration an Bleiglanz (Zunahme der Benetzbarkeit), obgleich beide Reagenzien besonders gute Schwimmittel für Bleiglanz sind. Diese Versuche wurden von Herrn Dr. Hohls unter Benutzung der gewöhnlichen Tropfenmethode bei 20° in Luft ausgeführt. In Benzol werden die Versuche zu anderen Resultaten führen, da das Benzol das Wasser aus den adsorbierten Kresol- und Xanthatmolekülen verdrängt (siehe unten). Ähnlich verhält sich das System Bleiglanz—wässerige Kaprylsäurelösung (siehe Tabelle Ia).

Taggart und seine Mitarbeiter[7]) haben den Randwinkel geradezu zur Grundlage einer sogenannten „Sammlerwertzahl" gemacht, in ihr aber auch bereits zu berücksichtigen versucht, wie weit die zweite Forderung erfüllt ist, freilich in recht willkürlicher und der Empirie entnommener Weise. Da die Methode (wenn auch nicht die Berechnungsart) für die Beurteilung der Erfüllung der zweiten Forderung ausbaufähig erscheint, sei kurz auf sie eingegangen.

[7]) A. F. Taggart, T. C. Taylor und C. R. Ince, Techn. Publ. Amer. Inst. Min. met. Engng. Nr. 204 (1929).

Tabelle I.
Randwinkel, Oberflächenspannung und Adhäsionsenergie wässeriger Lösungen an Bleiglanz.

Substanz	c Proz.	ϑ Grad	γ_2 erg/cm²	A erg/cm²
Wasser		78	72,9	88
a) Kaprylsäure in Wass. (Vol.-Proz.)	0,0005	78	72,6	88
	0,005	73	72,3	93
	0,025	63	50,0	74
	0,05	54	39,2	63
b) Kresol in Wasser . . (Vol.-Proz.)	0,01	74	71,2	91
	0,1	70	64,4	88
	0,5	59	51,5	78
	1,0	50	44,1	73
c) Kaliumäthyl-Xanthat in Wasser (Gew.-Proz.)	0,1	73	72,4	93
	1,0	67	72,0	100
	2,0	62	70,0	103

Eine Luftblase, die aus einem vertikal nach unten gerichteten Rohr, zugleich Halter der Luftblase, gegen die horizontale Oberfläche eines zu untersuchenden Stoffes in der zu untersuchenden Lösung gedrückt wird, haftet an dieser Oberfläche mehr oder weniger fest und wird daher beim Heraufziehen des Halters mehr oder weniger stark deformiert, bevor sie von der Oberfläche abreißt (vgl. Fig. 1). Deformation und Randwinkel werden bei Benutzung von reinem Wasser im allgemeinen geringer sein als bei Benutzung einer Sammlerlösung. Änderungen der Deformationsgröße und der Größe des Randwinkels beim Übergang von reinem Wasser zur Sammlerlösung sollen gemeinsam ein Maß für die Brauchbarkeit des Sammlers abgeben. Um beide Änderungen in

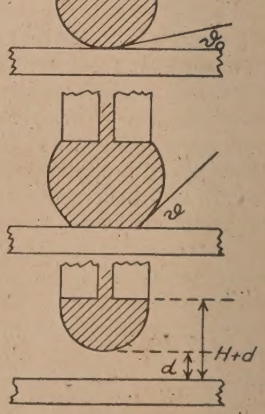


Fig. 1. Zur Bestimmung der Sammlerwertzahl.

etwa gleicher Größenordnung in die resultierende Zahl eingehen zu lassen, multipliziert Taggart die Deformationsänderung willkürlich mit 100 und nennt das Mittel der beiden Änderungen „Sammlerwertzahl"; als „Deformation" gilt das Verhältnis $\frac{d}{H}$, wenn H die vertikale Ausdehnung der Gasblase selbst nach dem Abreißen von der Oberfläche bedeutet und d die vertikale Entfernung der abgerissenen, zur Ruhe gekommenen Gasblase von der Oberfläche[8]).

b) Adhäsionsenergie als Maß der Adsorption.

Ein direkteres Maß für die bei der Adhäsion und bei der Schwimmaufbereitung ins Spiel tretenden Kräfte gewinnt man zweifellos durch Bestimmung der Adhäsionsenergie in der Grenzfläche von festem Körper und Flüssigkeit. Als solche bezeichnet man [vgl. eine frühere Veröffentlichung[9]), in der diese Größe auch „Absättigungsgröße" genannt wurde, um auf die chemische Bedeutung hinzuweisen] die Größe

$$A_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}, \qquad (1)$$

wenn γ_1, γ_2 die Oberflächenenergien zweier Flüssigkeiten (1) und (2) gegen ihren Dampf oder Luft angeben und γ_{12} die Energie der Grenzfläche der beiden sich berührenden Flüssigkeiten (1) und (2); grenzt eine Flüssigkeit an einen festen Körper (Index 3), so gilt entsprechend

$$A_{32} = \gamma_3 + \gamma_2 - \gamma_{32}, \qquad (2)$$

$$A_{31} = \gamma_3 + \gamma_1 - \gamma_{31}. \qquad (3)$$

Die tiefere Bedeutung der A-Größen ist, daß sie ein Maß abgeben für die Anziehung der an der Oberfläche liegenden Moleküle der einen Substanz auf die an der Oberfläche liegenden Moleküle der anderen; ist A groß, dann ist die anziehende Wirkung aufeinander groß; ist $A_{12} = 0$ und also $\gamma_1 + \gamma_2 = \gamma_{12}$, so besteht gar keine Anziehungskraft.

In dem Fall, daß die beiden Flüssigkeiten (1) und (2) auf der Oberfläche des festen Körpers aneinander stoßen (eine der Flüssigkeiten kann Luft sein), bildet sich ein Randwinkel aus, der ϑ_{12} sei (vgl. Fig. 2); dann ist:

$$\gamma_{31} = \gamma_{32} + \gamma_{21} \cos \vartheta_{12}$$

also

$$A_{32} - A_{31} = \gamma_2 - \gamma_1 + \gamma_{21} \cos \vartheta_{12}, \qquad (4)$$

und wenn die eine Flüssigkeit Luft ist ($A_{31} = 0$, $\gamma_{21} = \gamma_2$):

$$A_{32} = \gamma_2 (\cos \vartheta_{12} + 1). \qquad (5)$$

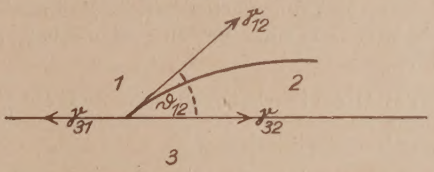


Fig. 2. Oberflächenspannungen in der Grenzlinie dreier Medien.

Zur Illustration dieser bekannten Formeln sei folgendes Beispiel gegeben: es war das Medium 1 Benzol, 2 Wasser, 3 Bleiglanz, und es wurde gefunden $\vartheta_{12} = 35^0$, also

$$A_{32} - A_{31} = 73 - 30 + 34 \cdot 0{,}82 = 71 \text{ (erg/cm}^2\text{)},$$

ferner mit $\vartheta_{12} = 78^0$ (Wasser-Bleiglanz-Luft)

$$A_{32} = 73 \cdot 1{,}21 = 88 \text{ (erg/cm}^2\text{)}$$

und

$$A_{31} = 17 \text{ (erg/cm}^2\text{)}.$$

A_{31} ist also erheblich kleiner als A_{32}, wenn Index 1 Benzol, 2 Wasser, 3 Bleiglanz bedeutet. Wird dem Wasser (2) ein Reagens zugesetzt, so ändern sich die γ und damit A_{32} und solche Änderung muß eintreten, wenn durch den Zusatz das Schwimmvermögen verändert wird. Nimmt A_{32} und damit in dem vorgesehenen Beispiel A_{32}—A_{31} schon bei geringen Zusatzmengen erheblich ab und strebt schon bei geringen Zusatzmengen einem Grenzwert zu, so wird man das so zu deuten haben: Aus der Lösung werden an der Oberfläche Moleküle der gelösten Substanz adsorbiert und in dem Wert von A haben wir ein Maß der Adsorption. Es kann durch den Zusatz natürlich A_{32} und damit A_{32}—A_{31} zunehmen; auch dann wird es sich, wenn geringe Zusatzmengen zu einem Grenzwert führen, um Ausbildung einer die Anziehung erhöhenden Adsorptionsschicht handeln. Entsprechendes gilt für Änderungen, die A_{31} durch Zusätze zum Benzol erleidet.

III. Experimentelle Bestimmung der Adhäsionsenergie einiger Systeme.

Für einige Systeme sind die Randwinkel, die Oberflächenspannungen und die Grenzflächenspannungen bekannt, also die A berechenbar und auch berechnet worden. Ihre Änderung infolge

[8]) Der Deutlichkeit halber sei hier das von Petersen [Schwimmaufbereitung (Dresden u. Leipzig 1936), 144] mitgeteilte Beispiel wiedergegeben: Der feste Körper sei Bleiglanz, an ihm sind in Wasser $\vartheta_0 = 14{,}5^0$, in einer Lösung von 25 mg/L. Kaliumäthylxanthat $\vartheta = 54^0$ als Randwinkel beobachtet worden; für $(d/H)_0$ und (d/H) ergab sich 0,10 und 0,42; daraus berechnet sich als „Sammlerwertzahl"

$$\frac{1}{2}\{\vartheta - \vartheta_0 + 100\,[(d/H) - (d/H)_0]\} = 35{,}7.$$

[9]) S. Valentiner, Metall und Erz 33, 221 (1936).

Veränderung der einen Flüssigkeit durch einen Zusatz ist noch nicht untersucht worden. Der hier behandelte Zusammenhang mit dem technischen Problem der Schwimmaufbereitung veranlaßte mich, die Abhängigkeit der A von der Konzentration der Zusätze bei solchen Systemen zu verfolgen, bei denen Adsorption der gelösten Susbtanz aus der Lösung an der Oberfläche des festen Körpers zu erwarten war. Es sind zunächst die in Tabelle II aufgeführten Systeme behandelt worden.

Tabelle II. Untersuchte Systeme.

Fester Körper	im Medium	Lösung
1. Wolframit	Wasser	Benzol mit Oleinsäure
2. Chalkopyrit	Benzol	Wass. m. Butylkaliumxanthat
3. Molybdänit	Benzol	Wasser mit Alizarinrot
4. Talk	Benzol	Wasser mit Alizarinrot

Tabelle III. Oberflächenspannung γ_2 wässeriger Lösungen und ihre Grenzflächenspannung γ'_{21} gegen Benzol.

Substanz	Gew.-Proz.	γ_2 erg/cm²	γ'_{21} erg/cm²
Wasser		72,9	33,7
Alizarinrot in Wasser	0,001	72,9	33,7
	0,01		32,8
	0,02		32,2
	0,05	72,9	31,3
	0,1	71,9	29,3
	0,5	69,3	20,9
	1,0	62,4	16,2
	1,5	53,0	—
Butylkaliumxanthat in Wasser	0,025	71,9	34,2
	0,05	71,0	—
	0,1	70,4	32,7
	0,5	69,4	32,3
	1,0	67,0	30,9
	1,5	66,0	27,2

Tabelle IV. Oberflächenspannung γ_1 von Oleinsäure in Benzol und ihre Grenzflächenspannung γ_{12} gegen Wasser.

Substanz	Gew.-Proz.	γ_1 erg/cm²	γ_{12} erg/cm²
Benzol		28,9	33,7
Oleinsäure in Benzol	0,01		32,3
	0,1	28,9	29,3
	1,0	28,7	23,2
	2,0		20,2

Für diese Systeme sind die Randwinkel bereits von Rehbinder und seinen Mitarbeitern[10]) bestimmt worden, so daß nur noch die Messung der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen notwendig war. Herr Dr. Hohls hat auf meine Veranlassung diese Messung ausgeführt, wozu ihm die Bügel-Abreiß-Methode in der von Lenard und seinen Mitarbeitern[11]) ausgearbeiteten und für die Messung der Grenzflächenspannungen geeignet modifizierten Form diente[12]). Zur Verwendung kam dabei eine Torsionswaage von Hartmann und Braun, die uns die Helmholtz-Gesellschaft dankenswerterweise zur Verfügung gestellt hatte. Um das Versuchsmaterial bei der Messung auf bestimmter und konstanter Temperatur zu halten, war an der Waage ein besonderes Temperaturbad angebracht worden. Als Versuchstemperatur wurde 20° gewählt.

Die Tabellen I, III und IV enthalten die Meßergebnisse. Es finden sich in Tabelle I die Oberflächenspannungen γ_2 der wässerigen Lösungen von Kaprylsäure und Kresol[13]), in Tabelle III die von Alizarinrot, Butylkaliumxanthat und ihre Grenzflächenspannungen γ_{21} gegen Benzol, in Tabelle IV die Oberflächenspannungen γ_1 der Lösungen von Oleinsäure in Benzol und die Grenzflächenspannungen γ_{12} der Oleinsäurelösungen gegen Wasser. Eine Übersicht über die Messungen geben die graphischen Darstellungen (Fig. 3 und 4), in denen als Abszissen die Konzentrationen, als Ordinaten die Spannungen eingetragen sind (die Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Oleinsäurelösung ist nicht dargestellt, da sie sehr gering ist).

In Tabelle V sind ferner für die oben genannten 4 Fälle die A-Werte zusammengestellt unter den dazugehörigen Konzentrationen und ihren von Rehbinder[14]) angegebenen Randwinkeln. Und die graphische Darstellung (Fig. 5) zeigt den Verlauf der Werte mit wachsender Konzentration der Lösung, wobei als Ordinate die (absolute) Differenz der Adhäsionsenergie bei der betreffenden Konzentration und der bei der Konzentration Null eingetragen ist.

Die Beobachtungen ergeben danach folgendes Resultat: Im Fall 1 wird die Adhäsionsenergie A_{31} des Benzols durch die Oleinsäurezusätze vergrößert, das Benzol breitet sich auf dem Wolframit aus.

[10]) Siehe Fußnote 5.

[11]) Ph. Lenard mit R. v. Dallwitz-Wegener und E. Zachmann, Ann. Physik **74**, 381 (1924).

[12]) Vgl. S. Valentiner und H. W. Hohls, Z. f. Physik **108**, 101 (1937), und S. Valentiner, Oel u. Kohle **13**, 1259 (1937).

[13]) Die Oberflächenspannungen von Kaprylsäurelösungen sind früher von K. Kellermann und E. Peetz (s. Fußnote 3) auf andere Weise bestimmt worden; unsere Resultate stimmen mit ihren Ergebnissen sehr gut überein.

[14]) Siehe Fußnote 5.

Tabelle V. Die Adhäsionsenergien A'_{31} bzw. A'_{32} der Lösungen an den festen Körpern der Systeme 1—4 (ϑ_0 = Randwinkel des Wassers gegen den festen Körper, A_{32} = Adhäsionsenergie des Wassers am festen Körper).

System Nr. 1	c	0	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	Prozent
$\vartheta_0 = 29^0$	ϑ	29	60	73	93	120	137	Grad
	$A_{32}-A'_{31}$	73	60	53	41	26	18	erg/cm²
$A_{32} = 135$	A'_{31}	62	75	82	94	109	117	erg/cm²
System Nr. 2	c	0	0,0002	0,001	0,002	0,01	0,1	Prozent
$\vartheta_0 = 46{,}5^0$	ϑ	61	62	75	102	124	136	Grad
	$A'_{32}-A_{31}$	61	60	52	36	24	16	erg/cm²
$A_{32} = 122$	A'_{32}	122	121	113	97	85	77	erg/cm²
System Nr. 3	c	0	0,001	0,005	0,05	0,5	5	10^{-2} Proz.
$\vartheta_0 = 60^0$	ϑ	131	122	113	85	66	57	Grad
	$A'_{32}-A_{31}$	21	25	30	46	57	61	erg/cm²
$A_{32} = 108$	A'_{32}	108	112	117	133	144	148	erg/cm²
System Nr. 4	c	0	0,0005	0,005	0,05	0,5	1,25	10^{-2} Proz.
$\vartheta_0 = 73^0$	ϑ	124	110	105	101	92	83	Grad
	$A'_{32}-A_{31}$	24	31	34	37	42	47	erg/cm²
$A_{32} = 94$	A'_{32}	94	101	104	107	112	117	erg/cm²

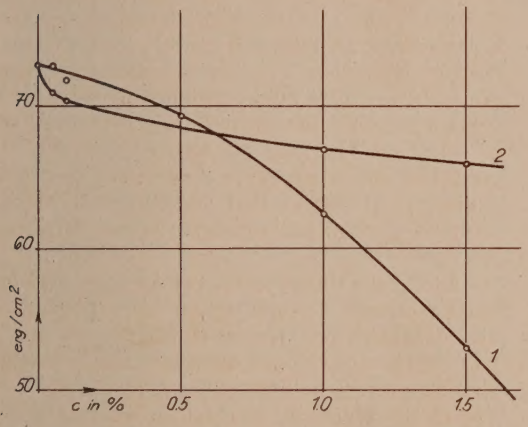


Fig. 3. Oberflächenspannungen (1: Alizarinrotlösung, 2: Xanthatlösung).

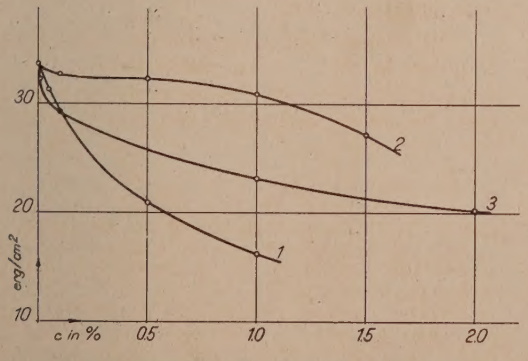


Fig. 4. Grenzflächenspannungen (1: Alizarinrotlösung gegen Benzol, 2: Xanthatlösung gegen Benzol, 3: Oleinsäurelösung gegen Wasser).

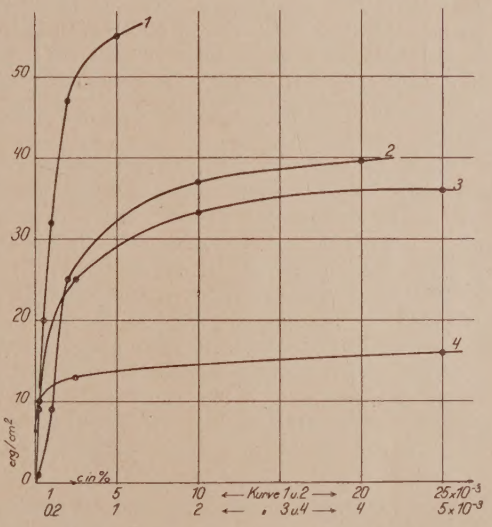


Fig. 5. Adhäsionsenergien in den Grenzflächen der vier Systeme der Tabelle II.

Im Fall 2 ist es offenbar so, daß durch den Zusatz des Xanthats das Wasser von dem Benzol leichter verdrängt wird. Die Oberfläche des Chalkopyrits adsorbiert Xanthatmoleküle und hindert dadurch die Anziehung der Wassermoleküle durch die Moleküle des festen Körpers. Die Adhäsionsenergie A_{32} in der Grenzfläche von Wasser und festem Stoff wird kleiner.

In Fall 3 und 4 verdrängt das mit Alizarinrot versetzte Wasser das Benzol; die adsorbierten Alizarinmoleküle saugen das Wasser an; A_{32} wächst mit der Konzentration.

Beachtenswert ist, daß die in der Praxis der Schwimmaufbereitung verwendeten Konzentrationen in der Regel viel kleiner sind als die, die die Oberflächen- und Grenzflächenspannungen merklich beeinflussen. Für die A-Werte sind also in erster Linie die Werte der Randwinkel maßgebend.

Der Fall 2 gibt nun zu folgender Überlegung Veranlassung. Ein Zusatz von Xanthat ergibt eine Erniedrigung der Adhäsionsenergie in der Grenzfläche; das ist, da man weiß, daß Chalkopyrit Xanthatmoleküle adsorbiert, nur so zu deuten, daß die Adsorption der Xanthatmoleküle die Oberfläche verändert und diese veränderte Oberfläche, die zu dem beobachteten Randwinkel führt, gegenüber der verdünnten Xanthatlösung (zu der die beobachteten Grenzflächen- und Oberflächenspannungen gehören) eine geringere Anziehungskraft ausübt. Der Endwert der Erniedrigung der Adhäsionsenergie tritt bei der Konzentration ein, bei der sich die lückenlose monomolekulare Schicht von Xanthatmolekülen ausbilden kann. Und dieser Endwert entspricht der Adhäsion der durch die monomolekulare Schicht veränderten Oberfläche zu der Xanthatlösung.

Es ist zu erwarten, daß die Ausbildung einer ungefähr lückenlosen monomolekularen Schicht bei einer geringeren Konzentration eintreten wird, wenn, wie im vorliegenden Fall, das umgebende Medium Benzol ist, als wenn es Luft ist, da das Benzol die adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche zusammenzuschieben trachtet und auch vermag, was die Luft nicht kann; die Abschirmung der Anziehungskraft auf die Lösung durch Xanthatmoleküle in Luft tritt erst bei größeren Konzentrationen ein. Bei geringen Konzentrationen wird durch die Adsorption der Xanthatmoleküle die Oberfläche des festen Stoffes noch wenig verändert sein, und die Adhäsion kann sogar bei solchen Konzentrationen wegen des Bestrebens, Xanthatmoleküle zu adsorbieren, höhere Werte annehmen (die A werden zunehmen). Erst bei stärkeren Konzentrationen nimmt dann die Adsorptionsenergie ab. Zur Prüfung dieser Überlegung haben wir die Randwinkel von Xanthatlösungen an Bleiglanz in Luft gemessen und eine Zunahme der A mit wachsender Konzentration gefunden (Abnahme des Randwinkels mit wachsender Konzentration); die beobachteten und berechneten Werte sind in der Tabelle I mitgeteilt. Die Zunahme der A bei geringen Konzentrationen und die Abnahme bei größeren konnten wir bei Kaprylsäure und bei Kresol auf Bleiglanz beobachten; die entsprechenden Werte finden sich ebenfalls in der Tabelle I wiedergegeben. Diese Randwinkelmessungen sind an Bleiglanzstücken von verschiedener Herkunft und verschiedener Beschaffenheit ausgeführt worden; die Übereinstimmung der Randwinkelmittelwerte an den verschiedenen Bleiglanzstücken — es wurden 6—8 Einzelbeobachtungen an jedem Bleiglanzstück und mit jeder Konzentration ausgeführt — war sehr befriedigend; die Abweichungen betrugen 1—2°.

Die A-Werte der Lösungen sind in den behandelten Fällen aus der Gleichung (4) ermittelt worden, in die der Wert A_{32} für reines Wasser eingesetzt ist, der sich aus dem Randwinkel ϑ_0 des Wassers gegen den betreffenden festen Körper in Luft nach Gleichung (5) ergibt. Die Frage ist, ob nicht viel einfacher die A-Werte auch der Lösungen aus den in Luft gemessenen Randwinkeln direkt nach Gleichung (5) gewonnen werden können. Dazu ist folgendes zu sagen:

Die Betrachtungen, die wir an den Fall 2 anschlossen, zeigen, daß man für die A der Lösungen aus den Randwinkelmessungen in Benzol (einer ausgesprochen unpolaren Flüssigkeit) etwas andere Werte erwarten muß als aus den Randwinkeln in Luft. Im Hinblick auf die Verwendung der A-Werte in der Praxis sind die aus den Randwinkeln in Luft berechneten von größerer Bedeutung als die anderen, da im Fall der Schwimmaufbereitung nicht ein fremdes Medium (wie Benzol) mitwirkt, das ein Zusammenschieben der adsorbierten Moleküle (z. B. des Xanthats) zu einer möglichst lückenlosen monomolekularen Schicht besorgen könnte. Die Möglichkeit, einwandfreie und reproduzierbare Randwinkel zu bekommen, ist aber bei Verwendung von Benzol als umgebendes Medium eher gegeben als bei Verwendung von Luft. Denn die Teile der Oberfläche, die in Berührung mit Luft sind, haben mehr oder weniger Luft und Dampf der benachbarten Flüssigkeit adsorbiert und besitzen infolgedessen nicht immer gleiche Beschaffenheit; es kann z. B. Wasser oder Lösung das einemal mehr, das anderemal weniger weit auf der Oberfläche hinkriechen und dadurch der Randwinkel beeinflußt werden. Ist Benzol das umgebende Medium, so ist das nicht zu erwarten. (Daß man allerdings auch in Luft bei sorgfältiger Arbeitsweise reproduzierbare Werte erhalten kann, das ist vielfach und auch hier wieder festgestellt worden.)

Zusammenfassung.

1. Die angestellten, auf experimentelles Material gegründeten Überlegungen haben ergeben, daß bei einer Charakterisierung der Brauchbar-

keit eines Sammlers in der Schwimmaufbereitung auf die beiden Fragen eingegangen werden muß: a) wie steht es mit der Adsorption der Sammlermoleküle durch die Komponenten des Gemisches, b) wie steht es mit der gegenseitigen Wirkung zwischen Sammlermolekülen und Schäumermolekülen.

2. Randwinkelmessungen und besser Adhäsionsenergiebestimmungen können Aufschluß über das Adsorptionsvermögen der Komponenten geben. Bei der Deutung der gewonnenen Werte muß auf die Löslichkeitsverhältnisse Rücksicht genommen werden.

3. Es wurden an einigen Systemen Adhäsionsbestimmungen durchgeführt.

4. Es wurden zum Zweck der Adhäsionsberechnungen die Oberflächenspannungen einiger Lösungen und ihre Grenzflächenspannungen gegen reines Benzol oder reines Wasser und die Randwinkel einiger Lösungen gegen Bleiglanz gemessen.

Über eine neue Lichtquelle für die Ultramikroskopie, die Hg-Höchstdrucklampe.

Von K. Hoffmann (Leipzig).

(Aus der Kolloid-Abteilung des Phys.-Chem. Institutes der Universität Leipzig.)

1. Die Leistungsfähigkeit bzw. die erreichbare Empfindlichkeit eines Ultramikroskops hängt bekanntlich in weitgehendem Maße von der Helligkeit des eingestrahlten Lichtkegels ab, und diese wiederum von der Flächenhelligkeit der verwandten Lichtquelle. An Lichtquellen standen bisher die Bogenlampe (Flächenhelligkeit ca. 20000 stilb[1])] und die Sonne [ca. 165000 stilb[2])] zur Verfügung. Beide sind typische Temperaturstrahler, deren spektrale Emission und Flächenhelligkeit durch die Oberflächentemperatur bedingt ist. Da die Temperatur der Sonne (6000°) für einen festen Körper vorläufig wohl das Maximum bleiben wird, ist auch diese Flächenhelligkeit für Temperaturstrahler kaum zu überbieten. Im Gegensatz hierzu sind die in letzter Zeit in Anwendung kommenden Hg-Höchstdrucklampen[3]) Bogenentladungen, bei denen die Emission von den einzelnen angeregten Atomen in einem Hg-Bogen ausgeht. Die Flächenhelligkeit ist hier proportional der Anzahl der Atome im Volumen (d. h. proportional dem Druck), dem durchgehenden Strom und einer Anregungsfunktion des betreffenden Gases. Es hat sich gezeigt, daß Entladungen in Metalldämpfen infolge der meist sehr geringen Ionisierungsspannungen der Atome schon bei sehr geringen Betriebsspannungen einen ausreichenden Betriebsstrom ergeben und ein sehr intensives Licht aussenden.

In der Hg-Höchstdrucklampe in der uns von Firma Osram gelieferten Form erfolgt die Entladung in einem kugelförmigen Entladungsraum aus Quarz, der mit einer geringen Menge Hg gefüllt ist, die so bemessen ist, daß sich bei ihrer vollständigen Verdampfung der richtige Betriebsdruck einstellt. Die Leuchtdichte beträgt bei 10 Amp. Stromstärke und 40 Atm. Betriebsdruck 40000 stilb, das ist mehr als das doppelte der Flächenhelligkeit der Bogenlampe. Sie konnte aber, und das ist hier das Entscheidende, kurzzeitig auf einen noch vielfach höheren Wert gesteigert werden.

Nach Angaben der Herstellerfirma kann bei solchen kurzzeitigen Überlastungen die Flächenhelligkeit von 250000 stilb erreicht werden, d. h. also mehr als Sonnenhelligkeit. Bei den folgenden Versuchen wurden noch stärkere Überlastungen angewendet, als von der Firma Osram angegeben. Es wurde also im folgenden sicherlich mit weit mehr als Sonnenhelligkeit gearbeitet.

Um einen Hg-Dampfdruck von 40 Atm. zu erreichen, ist eine Temperatur von 675° erforderlich. Diese Temperatur und der entsprechende Druck muß der Quarzkörper der Lampe, die Fig. 1 schematisch zeigt, aushalten, wobei er in Rotglut gerät. Die Stromzuführung erfolgt durch die beiden Quarzeinschmelzungen Q, an denen die beiden mit Oxydschicht versehenen Wolfram-Elektroden (W) sitzen. Die Entladung erfolgt in dem kugelförmigen Raum. Zum Schutz der Wandung ist ein Dom (D) angebracht. In dem Entladungsraum befindet sich eine genau abgemessene Menge Hg, die gerade ausreicht, bei Sättigungstemperatur den erforderlichen Dampfdruck zu ergeben. Bei Überschreitung dieses Dampfdruckes geht dann die weitere Drucksteigerung nur noch isotherm und deshalb sehr langsam vor sich.

---

[1]) stilb = Einheit der Flächenhelligkeit, 1 Hefnerkerze pro qcm der strahlenden Oberfläche.

[2]) Intern. Critic. Tables.

[3]) Z. B. W. Rompe und R. Thouret, Z. techn. Phys. **17**, 377 (1936).

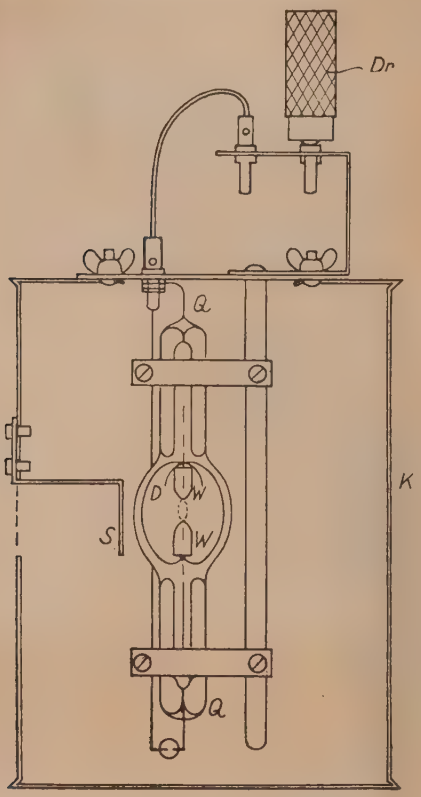


Fig. 1. Einbau der Hg-Lampe.
S = Spalt; Dr = Drossel; K = Schutzkasten; W = Wolframelektroden; Q = Quarzeinschmelzungen; D = Dom.

Die Zündung der Lampen erfolgt mit einem kleinen Hochfrequenzinduktorium. Sie erfolgt je nach dem Vakuum, der Beschaffenheit der Elektroden mehr oder weniger leicht. In unserem Falle bereitete sie anfangs einige Schwierigkeiten. Deswegen wurde die Hochfrequenz direkt an die eine Elektrode angelegt, wobei die Gleichspannung durch eine vorgeschaltete, während des Betriebes kurzgeschlossene Hochfrequenzdrossel Dr (eine Flachspule mit 300 Windungen) abgeriegelt wurde. Bei dieser Anordnung zündet die Lampe stets sehr gut. Nach der Zündung muß die Lampe noch einige Minuten brennen, bis sich der erforderliche stationäre Betriebszustand eingestellt hat.

2. Die Vorteile, die die Anwendung der Lampe für ultramikroskopische Zwecke mit sich bringt, sind verschiedenartige. Einerseits ist das ausgesandte Licht kurzwelliger als das Bogen- und Sonnenlicht[4]). Der optische Schwerpunkt liegt schon im blauen Gebiet. Deshalb erfolgt, da ja nach der Rayleigh'schen Beziehung das abgebeugte Licht proportional $1/\lambda^4$ ist, eine stärkere Beugung an den Teilchen, die dementsprechend besser sichtbar werden. Aus gleichem Grunde besitzt das Licht auch gute photographische Wirksamkeit. Darum kann man auch daran denken, direkte photographische Aufnahmen von Solen zu machen und diese auszuzählen. Dies war bisher infolge der dazu erforderlichen kurzen Belichtungszeiten bei flüssigen und gasförmigen Solen, die lebhafte Brown'sche Bewegung zeigen, noch nicht möglich.

3. Die Untersuchungen wurden zunächst hauptsächlich auf den letzteren Punkt konzentriert, vor allem auch deshalb, weil damit eine objektive Feststellung der Überlegenheit der Hg-Lampe gegenüber dem Lichtbogen ermöglicht wird. Die im folgenden beschriebene Einrichtung wurde daher speziell mit Rücksicht auf diesen Punkt konstruiert.

Die Lampe befindet sich dabei (vgl. Fig. 1) in einem allseitig geschlossenen Kasten K. Dieser Kasten ist unbedingt erforderlich, um die starke Ultravioletteemission abzuschirmen, und zum Schutz gegen ein Explodieren der Lampe, das bei dem hohen Betriebsdruck nicht ausgeschlossen ist. Die Lampe hängt in Haltern an einem herausnehmbaren Deckel, der die Anschlüsse und auf einem besonderen Isolierbrettchen die Hochfrequenzdrossel Dr nebst dem Kurzschlußschalter trägt. In geringer Entfernung vor der Lampe befindet sich ein in der Breite verstellbarer Spalt S von 3 mm Länge. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß der Spalt ohne Verlust an Flächenhelligkeit und ohne weitere optische Abbildungssysteme direkt durch den Mikroskopkondensator im Dunkelfeld abgebildet wird.

Für orientierende Aufnahmen kann man den Spalt auch ganz weglassen und einfach den Bogen direkt abbilden (siehe weiter unten Abb. 8 auf Tafel 1).

Der Spalt sowie der Bogen selbst sind infolge der Einrichtung der Lampe vertikal. Um das Lichtfeld des Spaltes in die für ultramikroskopische Zwecke benötigte horizontale Lage umzulegen, diente das in Fig. 2 gezeigte, aus 3 mit Kanadabalsam zusammengekitteten total reflektierenden Prismen bestehende System.

Es sei bemerkt, daß man eines der Prismen sparen kann, wenn man die Lampe unter einem Winkel von 90° vor dem Ultramikroskop aufstellen würde.

Den elektrischen Teil der Anlage zeigt Fig. 3. Der Strom des 220-Volt-Gleichstromnetzes ge-

[4]) Vgl. Eelenbaas, Physica **3**, 859 (1936).

Abb. 1. Ton-Sol. 0,088 g/L. Kohlenlampe $^1/_{10}$ sec. 180fach.

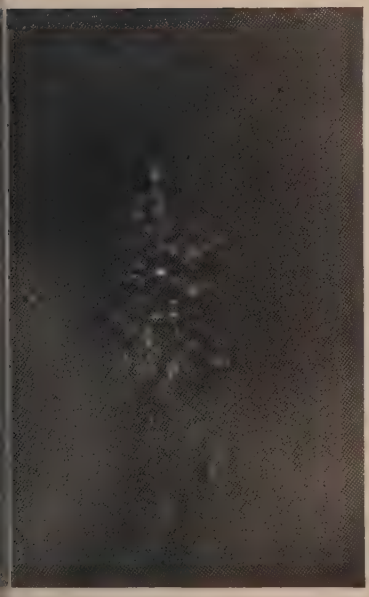
Abb. 2. Ton-Sol. Hg-Bogen $^1/_5$ sec. 180fach.

Abb. 3. Ton-Sol. Hg-Bogen $^1/_{10}$ sec. 180fach.

Abb. 4. Ton-Sol. Hg-Bogen $^1/_{10}$ sec. 180fach.

Abb. 5. Ton-Sol. Hg-Bogen $^1/_{20}$ sec. 180fach.

Abb. 6. Ton-Sol. Hg-Bogen $^1/_{10}$ sec. 450fach.



7. Ag-Sol. Hg-Bogen $^1/_{10}$ sec; mit Spalt. 180fach.

Abb. 8. Ag-Sol. Hg-Bogen $^1/_{15}$ sec; ohne Spalt. 180fach.

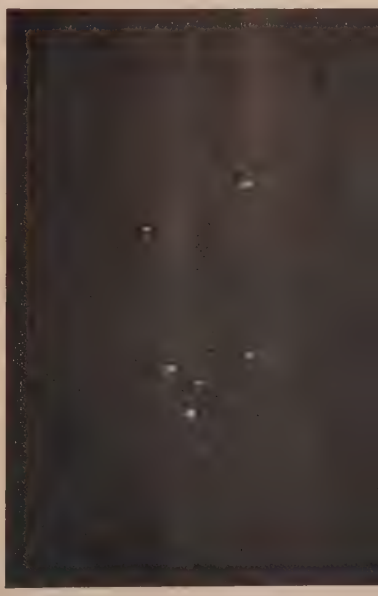


Abb. 9. Bi-Sol. 0,1 g/L. Hg-Bogen $^1/_{15}$ sec. 180fach.

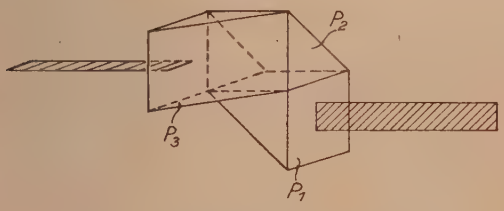


Fig. 2. Prismenanordnung zur Umlegung des Strahles um 90°.

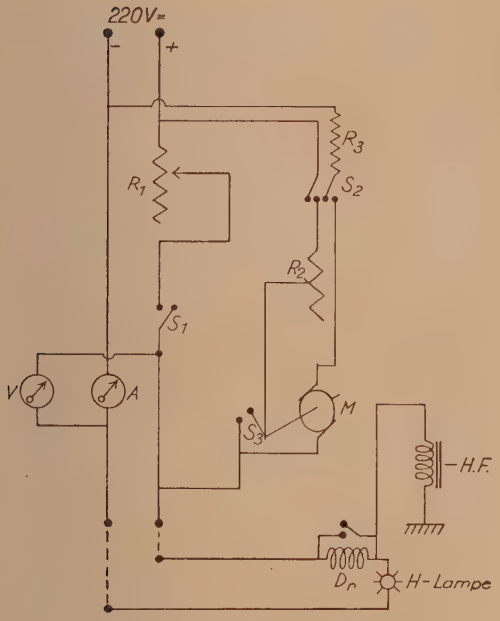


Fig. 3. Schaltskizze für Hg-Lampe.

langt zunächst über den Widerstand R_1 und den Schalter S_1 direkt an die Lampenzuleitung. Gleichzeitig aber kann auch der Widerstand durch einen zweiten R_2 überbrückt bzw. ganz kurzgeschlossen werden, und zwar durch Einschalten der beiden Schalter S_2 und S_3. Der zweite Schalter ist über eine Übersetzung mit einem Elektromotor M verbunden. Dieser wird eingeschaltet, sobald die beiden Schalter S_2 und S_3 betätigt werden. Dann öffnet der Motor den Schalter S_3 mit mehr oder weniger Verzögerung (0,05—0,2 Sek.), wobei er gleichzeitig selbst stromlos wird. Die Anzeige des Lampenstromes und der Spannung erfolgt durch die beiden Instrumente V und A. Die Zündung der Lampe erfolgt durch das Hochfrequenzinduktorium HF in der angegebenen Schaltung.

Die Aufnahmekamera war mit Momentverschluß versehen. Die Auslösung erfolgte in einigen Fällen, z. B. bei Fig. 8 auf Tafel I, automatisch mit Hilfe einer bei Einlegen des Schalters S_2 ansprechenden elektromagnetischen Auslösevorrichtung, in den meisten Fällen von Hand aus.

Als Aufnahmematerial dienten Agfa-Isochromplatten, die zuvor durch mehrtägiges Stehenlassen in einer Hg-Atmosphäre vorsensibilisiert waren. Die Platten wurde zum Teil nach Verstärkung direkt vergrößert, zum Teil zur Vergrößerung der Kontraste gegen einen weißen Hintergrund (vgl. Fig. 4) auf das Papier abgebildet. Da in diesem Fall das Licht zweimal durch die Schicht fällt, werden auch die Kontraste etwa doppelt so stark wie bei der direkten Vergrößerung.

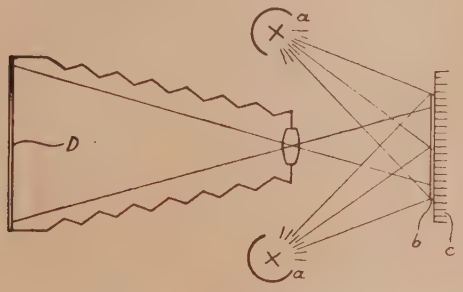


Fig. 4
a = Lichtquellen; b = Photogr. Platte;
c = weißer Hintergrund; D = Photogr. Papier.

4. Die beifolgenden Photographien auf Tafel I u. II geben einige Beispiele von Ultramikrophotographien von verschiedenen Solen, die auf diese Weise erhalten wurden. Zu den Bildern ist zu bemerken, daß sie mit Belichtungszeiten von $^1/_5$ bis $^1/_{25}$ Sek. erhalten wurden. Mit Kohlelichtbogen, gleichzeitiger Überlastung im Moment der Aufnahme und sonst gleichartigen Verhältnissen wurden wegen der kurzen Belichtungszeiten in den meisten Fällen überhaupt keine Eindrücke auf der photographischen Platte erhalten. Nur im Falle des Tonsols als gröbstdisperses System war, wie Abb. 1 zeigt, eine Andeutung einer Ultramikrophotographie zu beobachten. Die Beleuchtung erfolgte hier durch direkte Abbildung des Kraters der Bogenlampe ohne Zwischenschalten eines Spaltes. Mit Einschaltung des Spaltes ergab sich auch beim Tonsol keinerlei Schwärzung der Platte. Abb. 1 stellt in der Tat die beste Aufnahme dar, die bei Versuchen zur photographischen Festlegung ultramikroskopischer Bilder mit der Bogenlampe erhalten wurde. Die offenbare Unzulänglichkeit solcher Aufnahmen für quan-

titative Untersuchungen (z. B. Auszählen) war überhaupt der Anlaß, nach einer neuen intensiveren Lichtquelle und besseren Methodik zu suchen.

Die Photos geben allerdings noch lange nicht das Maximum des Erreichbaren wieder. Eine weitere Leistungssteigerung wäre durch Verwendung eines leistungsfähigeren Mikroskopes und eines lichtstärkeren Kondensators sowie durch eine noch höhere, dabei aber kurzzeitigere Überlastung der Hg-Lampe zu erreichen. Für vorliegende Untersuchungen fand ein Spalt-Ultramikroskop älterer Bauart mit einem Kondensator mit dem Öffnungsverhältnis F = 1,5 Anwendung. Auch zeigt die subjektive Betrachtung noch eine größere Anzahl von Teilchen, während die objektive Photographie nur die größeren optisch absiebt. Anderseits ist aber ein großer Fortschritt gegenüber der Beleuchtung mit Kohlebogen offenkundig, der unter anderem auch darin liegt, daß der Hg-Bogen sehr ruhig brennt und daher beim Auszählen keine störenden Helligkeits- und Lageänderungen des Bogens eintreten.

Tabelle der Photogramme auf Tafel I.

Bild	Lichtquelle	Sol	Konz.	Bel.-Zeit	Vergr.	Entwickl.	Spalt	Spalttiefe
1	Kohle-Bogen	Ton-Sol	0,088 g/L.	$^1/_{10}$″	180 ×	Feink.	—	—
2	Hg-Lampe	,,	,,	$^1/_{5}$″	180	,,	3 × $^1/_2$ mm	10 μ
3	,,	,,	,,	$^1/_{10}$″	180	,,	,,	,,
4	,,	,,	,,	$^1/_{10}$″	180	,,	,,	,,
5	,,	,,	,,	$^1/_{20}$″	180	,,	,,	,,
6	,,	,,	,,	$^1/_{10}$″	450	,,	,,	,,
7	,,	Ag-Sol	—	$^1/_{10}$″	180	,,	3 × 1 mm	20 μ
8	,,	,,	—	$^1/_{15}$″	180	Met.-Hydr.	—	—
9	,,	Bi-Sol	0,1 g/L.	$^1/_{15}$″	180	Feink.	3 × $^1/_2$ mm	10 μ

Zum Verständnis der Abb. 1-9 auf Taf. I u. II (vgl. Tab. I) ist noch folgendes zu bemerken: Abb. 1 bis 6 beziehen sich auf ein und dasselbe Tonsol. Die Teilchen befinden sich in lebhafter Brownscher Bewegung. Abb. 1 zeigt, wie erwähnt, die beste Aufnahme mit der Kohlelampe, während die folgenden Photos Bilder von demselben Sol mit der Hg-Lampe geben. Man sieht zunächst ohne weiteres die wesentlich schärfere Differenzierung der Teilchen unter dem Hg-Licht. Beim Vergleich der Belichtungszeiten, die beim Hg-Bogen zwischen $^1/_5$—$^1/_{20}$ Sek. variierten, erkennt man, daß das Optimum der Differenzierung bei etwa $^1/_{10}$ Sek. liegt (Abb. 3 und 4). Bei $^1/_{20}$ Sek. ist die Differenzierung schon wieder geringer. Abb. 6 zeigt dasselbe Tonsol nur bei stärkerer Vergrößerung. Die dunklen Striche stellen das Huyghen'sche Okulargitter dar. Abb. 7 und 8 zeigen ein Ag-Sol, das eine Mal mit Spalt, das andere Mal ohne Spalt vor der Lampe. Man erkennt zunächst, daß auch ohne Verwendung eines Spaltes ein seitlich nicht weniger scharf begrenzter Lichtkegel gebildet wird als bei Verwendung eines Spaltes. Die bessere Differenzierung für den Fall, daß man ohne Spalt arbeitet, ist in vorliegendem Falle mehr zufälliger Natur. Beim Hg-Bogen sind zwei Maxima der Lichtintensität in der unmittelbaren Nähe der Elektroden. Man erkennt dies in Abb. 8 darin, daß die Mitte des Kegels durchschnittlich dunkler bleibt, als die beiden Seiten, wo die Teilchen besonders intensiv hervortreten. Bei der Abb. 7 mit Spalt wurde nun der Spalt nicht auf eins der beiden Intensitätsmaxima eingestellt, sondern er schnitt vielmehr die Mitte des Bogens aus. Daher gibt die Abb. 7 nicht die optimale Differenzierung wieder, die bei richtiger Einstellung des Spaltes auf eines der beiden Intensitätsmaxima möglich ist.

Abb. 9 zeigt als weiteres Beispiel noch ein Bi-Sol in einer solchen Verdünnung, wie sie sich für eine Auszählung ausgezeichnet eignen würde.

Über eine Reihe subjektiver Auszählversuche mit der Hg-Lampe soll bei einem Vergleich zwischen Lichtdurchlässigkeit und Teilchenanzahl bei der Flockung von As_2S_3-Solen demnächst berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine neue Apparatur und Anordnung zur objektiven (photographischen) Ultramikroskopie beschrieben, die es ermöglicht, mit Belichtungszeiten von $^1/_{10}$ Sek. und weniger gut differenzierte Bilder auch von flüssigen Solen zu erzielen, deren Ultramikronen in Brown'scher Bewegung sind.

2. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einer Osram-Hg-Lampe, die zu vorliegendem Zwecke kurzzeitig, $\sim^1/_{10}$ Sek. stark überlastet wird, wobei ihre Flächenhelligkeit auf mehr als 250000 stilb, d. i. mehr als Sonnenhelligkeit, an-

steigt. Weiter werden die für die Anwendung dieser Lampe in der Ultramikroskopie entwickelten Einrichtungen — Schutzkasten mit Spalt, Hochfrequenzdrossel zur leichten und sicheren Zündung und Prismensatz zur Umlegung des senkrechten Spaltbildes des Bogens um 90° beschrieben.

3. Infolge der größeren Flächenhelligkeit der Lampe und ihres Reichtums an von den Ultramikronen stark abgebeugten und photographisch wirksamen kurzwelligen Lichtes gelingen photographische Ultramikroskopien von Hydrosolen, die bisher nicht möglich waren. Eine Anzahl von Beispielen wird vorgeführt.

* * *

Verf. möchte an dieser Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums und für die Überlassung der Hg-Höchstdrucklampe seinen besten Dank aussprechen. Ebenso gilt sein Dank Herrn Prof. Wo. Ostwald für seine Unterstützung bei der Ausführung und Abfassung der Arbeit.

Zur Dynamik gewisser Flüssigkeitsbewegungen in Kapillarsystemen (Lloyd-Effekt).

Von Wo. Ostwald und H. Erbring.

(Aus der Kolloidabteilung des Phys.-chem. Instituts der Universität Leipzig.)

Die der vorliegenden Arbeit zu Grunde liegenden Untersuchungen wurden schon vor einigen Jahren angestellt und teilweise an einer den Lesern der Kolloid-Z. wenig zugänglichen Stelle veröffentlicht[1]). Im Hinblick auf die folgende Arbeit von E. Manegold und im Einverständnis mit Prof. Manegold veröffentlichen wir eine kurze Zusammenfassung speziell der experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchungen in vorliegender Zeitschrift, da die Resultate auch in allgemein kolloidchemischer Hinsicht von Interesse erscheinen und weiterhin den Ausgangspunkt bildeten zu den Untersuchungen E. Manegold's in der anschließenden Arbeit. Die Verfasser danken Prof. Manegold für sein damaliges wie heutiges Interesse an den Versuchen zur Deutung des „Lloyd-Effektes".

1. Vor etwa 40 Jahren beschrieb J. U. Lloyd folgenden Versuch: Verbindet man zwei unten geschlossene Glasröhren, von denen die eine mit einer Salzlösung, die andere mit Wasser gefüllt ist, durch einen Streifen Filtrierpapier, stellt beide Menisken auf gleiches Niveau ein und schützt das System gegen Verdampfung, so tritt eine Flüssigkeitsbewegung auf. Nach einigen Stunden oder deutlicher nach einigen Tagen hat die Flüssigkeitssäule im Salzzylinder zugenommen, die Flüssigkeitssäule im Wasserzylinder abgenommen. Es ist also Wasser durch das Filtrierpapier zur Salzlösung gewandert (Lloyd-Effekt).

Dieser ziemlich einfach erscheinende Grundversuch ist mit Recht zur Diskussion angewandter kapillarchemischer Probleme herangezogen worden. So sei erwähnt, daß derartige Flüssigkeitsbewegungen z. B. für geologische und hydrologische Vorgänge verantwortlich gemacht worden sind, da es nahe liegt, auch bei porösen Systemen wie Sand, Sandstein oder anderen mineralischen Schüttungen kleiner Korngröße eine dem Filtrierpapier ähnliche Wirkung anzunehmen. Die beschriebene Flüssigkeitsbewegung könnte nach weiterer experimenteller Sicherstellung ihres Verlaufs aber auch dazu benutzt werden, quantitative Aussagen zu machen über Aufbau und Struktur der betreffenden geologischen Kapillarsysteme, durch welche die Flüssigkeit, in diesem Falle das Wasser, strömt. Indessen ergaben die von den Verfassern seinerzeit durchgeführten Versuche, daß es sich hier keineswegs um einfache hydrodynamische Flüssigkeitsbewegungen gewöhnlicher Art handelt, wenigstens nicht bei Betrachtung des gesamten Verlaufs der Flüssigkeitsbewegung. Die Deutung des so einfach erscheinenden „Lloyd-Effektes" ist keineswegs trivial, und die theoretische Erörterung führte zur Heranziehung bisher anscheinend noch nicht sehr bekannter Prinzipien der Flüssigkeitsbewegung in kapillaren Systemen, wie z. B. des Prinzips des „Diffusionshebers"; vgl. w. u. sowie die folgende Arbeit von E. Manegold.

Unter Verzicht auf theoretische Diskussionen seien einige der wichtigsten experimentellen Ergebnisse, die sich bei der eingehenden quantitativen Untersuchung der Erscheinung ergaben, zusammenfassend beschrieben.

2. Die Meßmethodik war die folgende: Zwei einseitig geschlossene Glasröhren von der Länge $l = 10$ cm und dem Durchmesser $\varnothing = 0{,}5$ cm, die mit einer Millimetereinteilung versehen waren, wurden ungefähr $^3/_4$ hoch mit den zu untersuchenden Lösungen gefüllt und auf einen geeigneten Untersatz gestellt. Sodann wurde durch ein U-förmig gebogenes Glasrohr ein dünner ca. 2 bis 3 mm breiter Filtrierpapierstreifen gezogen, so

[1]) J. U. Lloyd, Wo. Ostwald und H. Erbring, J. Amer. Pharm. Assoc. 23, 213, 324, 414 (1934).

daß beide Enden des Papiers aus dem Rohr herausragten. Diese wurden in die zwei Flüssigkeitszylinder eingeführt und eine bestimmte Strecke in die Flüssigkeiten eingetaucht. Zwei Gummischlauchstücken, die an den Enden des U-förmigen Rohres angebracht waren, wurden über den Rand der Zylinder gezogen und die Anordnung durch Abdichten gegen Verdunstung geschützt. Vor Beginn des Versuches wurden beide Menisken auf gleiche Höhe eingestellt und das Verbindungsrohr in genau horizontale Lage gebracht. Das Versuchsschema ist in Fig. 1 dargestellt.

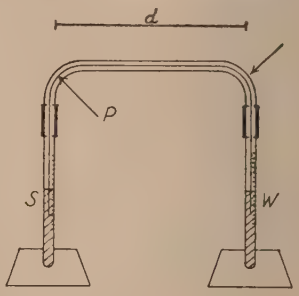


Fig. 1

3. Zunächst sei zur Kennzeichnung des allgemeinen Verlaufs ein beliebiges Beispiel näher beschrieben.

Tabelle I. System: $FeCl_3$ (ges.) — H_2O, d = 9 cm.

1 Zeit nach Beginn des Versuches	2 Standhöhe im Zylinder S mm	3 $FeCl_3$-Zunahme im Zylinder S (überführte Flüssigkeitsmenge) mm	4 Standhöhe im Zylinder W mm	5 H_2O-Abnahme im Zylinder W mm	6 Gesamtdifferenz mm	7 Vom Papier aufgenommene Flüssigkeitsmenge mm
0 Std.	5,00	0,00	5,00	0,0	0,0	0,0
16 Std.	5,1	1	4,65	3,5	4,5	2,5
42 Std.	5,15	1,5	4,5	5,0	6,5	3,5
62 Std.	5,22	2,2	4,35	6,5	8,7	4,3
80 Std.	5,25	2,5	4,33	6,7	9,2	4,2
100 Std.	5,3	3,0	4,25	7,5	10,5	4,5
8 Tage	5,35	3,5	4,15	8,5	12,0	5,0
11 Tage	5,35	3,5	4,15	8,5	12,0	5,0
14 Tage	5,35	3,5	4,15	8,5	12,0	5,0
16 Tage	5,35	3,5	4,2	8,0	11,5	4,5
20 Tage	5,3	3,0	4,25	7,5	10,5	4,5
25 Tage	5,28	2,8	4,3	7,0	9,8	4,2
40 Tage	5,2	2,0	4,35	6,5	8,5	4,5

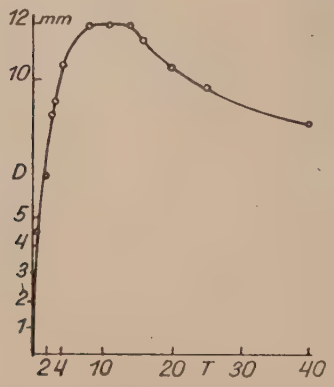


Fig. 2

Tabelle I und Fig. 2 zeigen einen Versuch mit gesättigter $FeCl_3$-Lösung. Die Länge des horizontalen Mittelstückes des Filtrierpapieres (d) betrug 9 cm. Das Filtrierpapier wurde bei diesem Versuch in zuvor trockenem Zustande verwendet. (Im Gegensatz zu anderen Versuchen, bei denen das Papier vor Beginn auch mit der Lösung angefeuchtet, also kapillar gesättigt wurde.)

Nach Verbindung beider Flüssigkeiten durch das Filtrierpapier findet als erstes beiderseitiger kapillarer Anstieg statt, Salzlösung und Wasser treffen sich im vorliegenden Falle auf der Seite der Salzlösung. Erst nach Herstellung dieser kapillaren Verbindung erfolgte die Nivellierung beider Flüssigkeitssäulen.

Man sieht aus Tabelle I und Fig. 2 folgendes:

1. Der Haupteffekt findet etwa in den ersten 8 Tagen statt.

2. Bei längerer Dauer des Versuches nimmt der Niveau-Unterschied nach vorübergehender Konstanz wieder ab, d. h. die Flüssigkeitsbewegung wird wieder rückläufig, wobei der Abstieg jedoch erheblich langsamer verläuft als der Anstieg.

3. Die Abnahme im Wasserzylinder läuft zwar parallel der Zunahme im Salzzylinder, ist aber absolut viel größer als die letztere. Es „ver-

schwindet" eine (im vorliegenden Falle) ansehnliche Flüssigkeitsmenge. Diese verschwundene Flüssigkeitsmenge findet sich zum Teil kapillar aufgesaugt, zum Teil als Quellungswasser im Filtrierpapier, zu einem dritten Teile aber auch kondensiert in Tröpfchenform an den Glaswänden. Die in den Tabellen angeführten Zahlen für die vom Papier „aufgenommenen Flüssigkeitsmengen" stellen also keine exakten Werte dar, da in ihnen auch dieser zuletzt erwähnte kondensierte Flüssigkeitsanteil mit enthalten ist.

Man könnte das absolute Ausmaß des Effektes, im vorliegenden Fall also eine Niveaudifferenz von maximal 12 mm, als unbedeutend ansehen. Um zu zeigen, wie groß unter Umständen der Effekt werden kann, sei in Tabelle II ein Beispiel gebracht, bei dem in dem S-Zylinder $FeCl_3$ mit noch ungelöstem Bodenkörper verwendet wurde. Man findet hier (in der beobachteten Zeit) Niveaudifferenzen bis zu 28,3 mm, ohne daß dabei schon das Maximum erreicht ist. In diesem Falle wurden zur weiteren Verstärkung des Effektes das Filtrierpapier zuvor mit der $FeCl_3$-Lösung befeuchtet (bis zum Pfeil in Fig. 1).

Tabelle II. System: $FeCl_3$ (+ Bodenkörper) —H_2O, d = 12 cm. Papier zu Beginn $FeCl_3$-ges.

Zeit	$FeCl_3$-Zunahme mm	H_2O-Abnahme mm	Gesamtdifferenz mm
2 Std.	1,0	3,0	4,0
10 Std.	5,0	7,0	12,0
18 Std.	7,0	9,0	16,0
24 Std.	9,0	11,5	20,5
2 Tage	10,5	14,5	25,0
4 Tage	10,5	15,5	26,0
8 Tage	11,5	15,5	27,0
15 Tage	12,5	15,8	28,3

Es hat sich weiterhin erwiesen, daß außer durch ein solches vorhergehendes Befeuchten, also Einwandern der Lösung in das Papier bis zu einer gewissen Grenze, auch durch eine Verlängerung

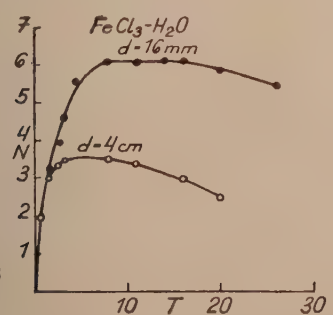


Fig. 3

Tabelle III. System: $FeCl_3$ (ges.)—H_2O, Papier zu Beginn des Versuches $FeCl_3$-ges., d = 4 cm.

Zeit	$FeCl_3$-Zunahme mm	H_2O-Abnahme mm	Gesamtdifferenz mm	Vom Pap. aufgen. Flüssigk. mm
16 Std.	2,0	4,0	6,0	2,0
42 Std.	3,0	8,0	11,0	5,0
62 Std.	3,3	8,5	11,8	5,2
80 Std.	3,5	8,5	12,0	5,0
100 Std.	3,5	8,5	12,0	5,0
8 Tage	3,5	8,0	11,5	4,5
11 Tage	3,3	7,5	10,8	4,2
16 Tage	3,0	7,5	10,5	4,5
20 Tage	2,5	7,3	9,8	4,8

Tabelle IV. System: $FeCl_3$ (ges.) — H_2O, Papier zu Beginn des Versuches $FeCl_3$-ges., d = 16 cm.

48 Std.	3,2	8,0	11,2	4,8
66 Std.	3,9	10,0	13,9	6,1
80 Std.	4,6	12,0	16,6	7,4
110 Std.	5,6	13,5	19,1	7,9
8 Tage	6,1	14,0	20,1	7,9
11 Tage	6,1	14,0	20,1	7,9
14 Tage	6,2	14,0	20,2	7,8
16 Tage	6,2	14,0	20,2	7.8
20 Tage	5,9	13,8	19,7	7,9
30 Tage	5,5	13,4	18,9	7,9

Tabelle V. System: $BaCl_2$ (ges.) — H_2O, d = 9 cm. Papier zu Beginn des Versuches $BaCl_2$-ges..

Zeit	$BaCl_2$-Zunahme mm	H_2O-Abnahme mm	Gesamtdifferenz mm	Vom Pap. zurückgehalt. Flüssigkeitsmenge mm
8 Std.	1,0	1,7	2,7	0,7
16 Std.	2,0	3,0	5,0	1,0
42 Std.	2,5	4,0	6,5	1,5
3 Tage	2,5	5,0	7,5	2,5
4 Tage	2,5	5,0	7,5	2,5
5 Tage	2,5	5,0	7,5	2,5
6 Tage	2,3	5,0	7,3	2,7
8 Tage	2,1	5,0	7,1	2,9
11 Tage	1,5	5,0	6,5	3,5
13 Tage	1,5	5,0	6,5	3,5
16 Tage	1,0	4,8	5,8	3,7
20 Tage	0,7	4,6	5,3	3,9

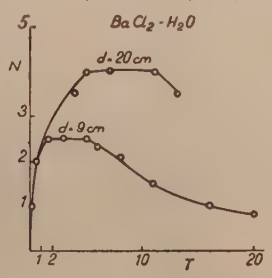


Fig. 4

Tabelle VI. System: $BaCl_2$ (ges.) — H_2O, d = 20 cm. Papier zu Beginn des Versuches $BaCl_2$-ges.

Zeit	$BaCl_2$-Zunahme mm	H_2O-Abnahme mm	Gesamtdifferenz mm
22 Std.	2,0	2,2	4,2
4 Tage	3,5	4,0	7,5
5 Tage	4,0	5,0	9,0
7 Tage	4,0	6,0	10,0
11 Tage	4,0	6,0	10,0
13 Tage	3,5	6,0	9,5

der kapillaren Verbindungsstrecke d die beschriebenen Flüssigkeitsbewegungen verstärkt werden konnten. Letzterer Einfluß ist an Hand der Tabellen III—VI und Fig. 3 und 4 ersichtlich. In diesen Tabellen sind außer Versuchen mit $FeCl_3$ auch solche mit $BaCl_2$-Lösungen mitgeteilt.

Bekanntlich kann man Filtrierpapiere nicht nur kennzeichnen gemäß ihrer transversalen Durchlässigkeit, d. h. gemäß ihrer Porenweiten, sondern man kann Papiere auch unterteilen je nach ihren „Saugfähigkeiten", d. h. je nach der Geschwindigkeit des kapillaren Aufstiegs z. B. von Wasser. Entsprechend der verschiedenartigen Kapillarstruktur der Papiere sollte auch der hier beschriebene longitudinal verlaufende Flüssigkeitstransport verschieden sein. Die an zwei verschiedenen Papieren erhaltenen Ergebnisse beweisen dies. Verwandt wurde Schleicher-Schüll Nr. 604 (weich) und Nr. 602 (hart), siehe Tabelle VII. Symbat mit der voluminösen Struktur ersterer Papierart erhält man bei dieser auch größere Werte für die durch Kapillarwirkung, Quellung usw. zurückgehaltenen Flüssigkeitsmengen. Auch

Tabelle VII. System: $FeCl_3$ (ges.) — H_2O, d = 12 cm. Papier zu Beginn $FeCl_3$-ges.

Zeit	$FeCl_3$-Zunahme mm	H_2O-Abnahme mm	Gesamtdifferenz mm	Vom Pap. zurückgehalt. Flüssigkeitsmenge mm
Papier Nr. 604 (weich)				
22 Std.	5,0	8,5	13,5	3,5
70 Std.	7,0	10,5	17,5	3,5
5 Tage	7,0	10,5	17,5	3,5
7 Tage	7,0	13,0	20,0	6,0
9 Tage	5,5	16,0	21,5	10,5
14 Tage	5,0	18,5	23,5	13,5
Papier Nr. 602 (hart)				
70 Std.	1,0	4,0	5,0	3,0
5 Tage	1,5	6,5	8,0	5,0
7 Tage	2,5	7,5	10,0	5,0
9 Tage	3,5	8,5	12,0	5,0
14 Tage	3,0	8,5	11,5	5,5

der Transporteffekt selbst ist bei ersterem Papier bedeutend größer, desgleichen die Geschwindigkeit. Fig. 5 zeigt dies nochmals graphisch.

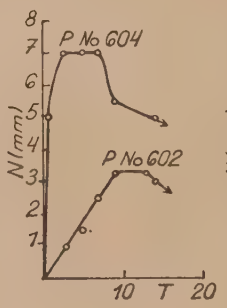


Fig. 5

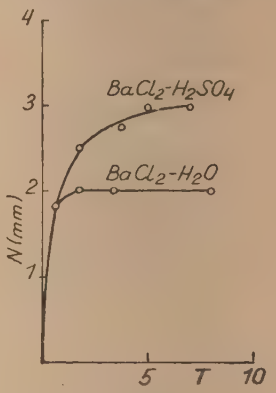


Fig. 6

Es wurde weiterhin gefunden, daß sich der Effekt schließlich noch verstärken ließ auch durch Verengerung der kapillaren Zwischenräume im Papier; etwa durch Niederschlagsbildung beim Ineinanderdiffundieren zweier Lösungen (Tabelle VIII). Der zeitliche Anstieg der Gesamtdifferenz ist schneller und steiler im Falle B (Bildung eines $BaSO_4$-Niederschlags während der Flüssigkeitsbewegung), als im Falle A; vgl. Fig. 6.

Tabelle VIII. A. System: $BaCl_2$ (ges.) — H_2O, d = 4 cm. Papier zu Beginn des Versuches trocken.

Zeit	$BaCl_2$ Zunahme mm	H_2O Abnahme mm	Gesamtdifferenz mm
16 Std.	1,8	2,5	4,3
42 Std.	2,0	3,5	5,5
62 Std.	2,0	4,0	6,0
80 Std.	2,0	4,5	6,5
8 Tage	2,0	5,0	7,0

Tabelle VIII. B. System: $BaCl_2$ (ges.) — H_2SO_4 (0,1 n), d = 4 cm.

Zeit	$BaCl_2$ Zunahme mm	H_2SO_4-Abnahme mm	Gesamtdifferenz mm
16 Std.	1,8	2,8	4,6
42 Std.	2,5	3,5	6,0
90 Std.	2,5	4,5	7,0
5 Tage	3,0	5,0	8,0
7 Tage	3,0	5,2	8,2

Außer weiteren Elektrolyten wurden auch Nichtelektrolyte wie Rohrzucker, Harnstoff

oder dgl. untersucht. Der Verlauf war prinzipiell der gleiche.

Der Konzentrations- und Temperatureinfluß wurde an $FeCl_3$- und $CO(NH_2)_2$-Lösungen festgelegt (Näheres siehe loc. cit.). Der Effekt nimmt zu mit steigender Konzentration des Gelösten, ebenso (aber absolut schwächer) mit steigender Temperatur.

4. Der Gesamtverlauf aller beobachteten Flüssigkeitsbewegungen läßt sich durch nebenstehendes Schema Fig. 7 zusammenfassen. Hierin

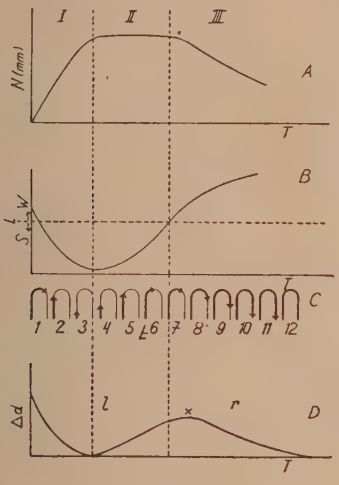


Fig. 7

zeigt Diagramm A den Anstieg im Salzschenkel oder die Niveaudifferenz beider Flüssigkeiten während des Versuchs. Diagramm B zeigt die Lage bzw. Wanderung der Diffusionsgrenze zwischen Salzlösung und Wasser während des Vorganges. Diese Wanderung der Diffusionsgrenze im Filtrierpapier ist in Diagramm C nochmals anschaulicher wiedergegeben. Diagranm D zeigt schließlich die Änderung des mittleren Dichteunterschiedes der Flüssigkeiten links und rechts im Filtrierpapier während des Vorganges. Dieser Dichteunterschied ist nur geschätzt aus der Intensität der Färbung, z. B. bei den Versuchen mit $FeCl_3$. Die Kurve kann also nicht als quantitative Darstellung aufgefaßt werden, gibt indessen zweifellos die auftretenden Unterschiede dem Sinne nach richtig wieder.

Der erste Teilvorgang besteht somit, wie ersichtlich, in einem steilen Anstieg des Salzwasserschenkels bzw. des Höhenunterschiedes, verknüpft mit einem Absinken der Grenze Salzlösung —Wasser im Salzwasserschenkel und ist verknüpft schließlich mit einer entsprechenden Abnahme des Gewichtsunterschiedes der Flüssigkeitszylinder in den beiden Heberschenkeln. Hier wäre zunächst an einen normalen hydrostatischen Kapillarhebereffekt zu denken. Dieser hydrostatische Ausgleich erfolgt nun bei Verwendung eines solchen Kapillarhebers nicht momentan, sondern kann beispielsweise mehrere Tage beanspruchen. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz die Fließgeschwindigkeit außerordentlich schnell abnimmt mit der Enge der Kapillaren, bei Röhren mit r^4. In Filtrierpapier haben wir außerdem noch unregelmäßige kapillare Räume, die die Strömung zu Umwegen zwingen usw.

Wie langsam ein rein hydrostatischer Ausgleich z. B. im Filtrierpapier stattfindet, zeigt die Fig. 8. Hier wurde der hydrostatische Ausgleich beobachtet in einem System, das nur

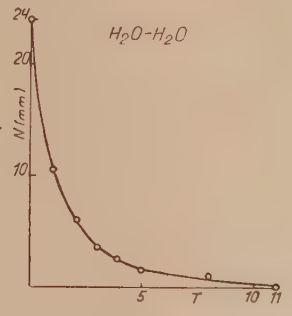


Fig. 8

Wasser auf beiden Seiten enthielt, in dem aber von vornherein ein Niveauunterschied von 24 mm vorgelegt wurde. Man sieht, daß es ca. 10—11 Tage bedurfte, bis dieser rein hydrostatische Ausgleich beendet war.

Während einer Zeit von mehreren Tagen wird aber auch die Diffusion wirksam werden. Diese findet dabei entgegen der Richtung des Wasserstromes statt, der aus hydrostatischen Gründen vom Wasserschenkel zum Salzschenkel fließt (gegeben durch den Anfangszustand). Trotzdem diese Strömung die Diffusionsbewegung überwindet, wie die Rückwärtsbewegung der Diffusionsgrenze zeigt, ist die Diffusion nicht völlig inaktiv. Sie wird vielmehr immer wirken im Sinne einer Gewichtsvermehrung im Salzschenkel. Das Filtrierpapier würde damit bei vorliegender Anordnung auch die Rolle eines Diffusionshebers einnehmen.

Die Wirksamkeit eines solchen Diffusionshebers läßt sich nach E. Manegold besonders gut demonstrieren durch folgende Versuchsanordnung (Fig. 9): Eine gebogene Kapillarröhre taucht links direkt unter die Oberfläche einer

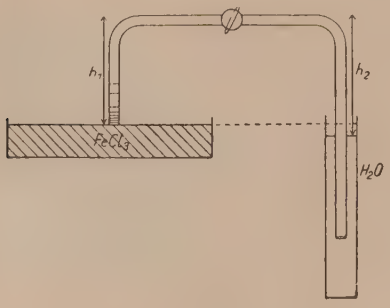


Fig. 9

möglichst großen Schale mit Salzlösung, rechts in ein möglichst enges zylindrisches Gefäß mit Wasser. Der Heber (mit mittlerem Glashahn) ist zunächst mit Wasser gefüllt. Die Diffusion des Salzes beginnt, und es findet ein Ansaugen von Wasser statt, wie folgende Zahlen zeigen:

Zeit:	3 Tage	5 Tage	7 Tage	9 Tage	10 Tage
Niveaudiff.:	2,1 mm	3,5 mm	4,9 mm	5,9 mm	6,7 mm

Die Verfasser halten es allerdings für nötig, auch noch einen dritten Faktor zur Erklärung des Phänomens mit heranzuziehen. Nach F. E. Bartell, Bigelow, Cohen u. a.[2]) treten Flüssigkeitsbewegungen und Drucksteigerungen schon dann auf, wenn zwischen Salzlösung und Lösungsmittel einfache Siebmembranen von genügend kleinem Porendurchmesser (Ton, Porzellan usw.) eingeschaltet werden. Das Auftreten eines solchen „kapillarosmotischen Druckes"[3]) erscheint in dichtem oder mit einem Niederschlag noch verdichtetem Filtrierpapier keineswegs ausgeschlossen. Natürlich können Kapillarosmose und Diffusionswirkung nicht unabhängig voneinander wirken, und das Verhältnis der Geschwindigkeiten beider gleichzeitig verlaufenden Vorgänge wird für die jeweilige Geschwindigkeit auch der Flüssigkeitsbewegung maßgebend sein.

Der zweite Teilvorgang des Effektes ist experimentell gekennzeichnet durch eine auffällige Konstanz der Niveaudifferenz. Dies ist um so bemerkenswerter, als gerade in diesem Teilgebiet die zunächst hydrostatisch zurückgetriebene Salzlösung durch Diffusion sich nach vorwärts bewegt und gerade in diesem Gebiet die Wirkung des „Diffusionshebers" besonders zu beobachten sein sollte. Es gibt sich in diesem Zeitabschnitt also eine Kraft zu erkennen, die der Wirkung des Diffusionshebers entgegengesetzt ist, so daß das Prinzip des Diffusionshebers allein jedenfalls nicht ausreicht, um den Effekt in allen Einzelheiten zu verstehen.

Der dritte Teilvorgang ist schließlich gekennzeichnet durch langsamen Rückgang des Niveauunterschiedes bei gleichzeitiger Wanderung der Diffusionsgrenze in den Wasserschenkel und gleichzeitiger Abnahme des Niveauunterschiedes der beiden Kapillarschenkel. Hierfür ist offenkundig die Diffusion verantwortlich. Der längere, aber nur wenig Salz enthaltende Wasserschenkel des Kapillarhebers wird schließlich schwerer werden als der kürzere, aber salzreichere Schenkel, der „Diffusionsheber" wirkt jetzt in umgekehrter Richtung.

Zusammenfassend kann man sagen, daß zum Verständnis der beschriebenen Flüssigkeitsbewegung neben normalen Hebereffekten das Prinzip des Diffusionshebers in erster Linie zur Erklärung heranzuziehen ist, daß aber dieses Prinzip allein nicht auszureichen scheint, um alle Einzelheiten des Vorganges verständlich zu machen. Weitere flüssigkeitsbewegende Kräfte, wie z. B. die Kapillarosmose, vielleicht auch die Quellung, kommen ins Spiel[4]), so daß die Dynamik dieses „Lloyd-Effekts" keineswegs so einfach ist, wie der Versuch selbst nahelegt.

Zusammenfassung.

Aus zwei Zylindern, von denen der eine mit einer Lösung, der andere mit Lösungsmittel gefüllt ist und die mittels eines Filtrierpapierstreifens luftdicht miteinander in Verbindung gebracht werden, wandert das Lösungsmittel in die Lösung, so daß beträchtliche Niveaudifferenzen und hydrostatische Drucke entstehen können (Lloyd-Effekt).

Es werden einige experimentelle Einzelheiten mitgeteilt. Der Effekt nimmt zu z. B. mit steigender Konzentration der Lösung, mit der Länge und Dichte des Filtrierpapiers, bei Verdichtung des Papiers durch Niederschlagsbildung in ihm, bei vorherigem Anfeuchten des Papiers usw. Die Niveaudifferenz bleibt nach dem Entstehen einige Zeit konstant und verkleinert sich darauf wieder, aber langsamer. . .

[2]) F. E. Bartell, J. physic. Chem. **16**, 318 (1912); Lawrence, Bigelow und Bartell, J. Amer. chem. Soc. **31**, 1194 (1909); E. Cohen, Z. physik. Chem. **64**, 1 (1908); H. Hulshof, Proc. Acad. Amsterdam **33**, Nr. 2 (1930).

[3]) Siehe auch die ausführlichen Erörterungen von E. Manegold, Kolloid-Z. **59**, 179 (1932), daselbst weitere Literatur.

[4]) Daß die isotherme Destillation sowie ein Unterschied in den Oberflächenspannungen der zwei Flüssigkeiten keine wesentliche Rolle bei der Flüssigkeitsbewegung spielen, wurde loc. cit. durch besondere Versuche gezeigt.

Beim Zustandekommen des Effektes wirken mit die flüssigkeitsbewegenden Prinzipien des Kapillarhebers, des Diffusionshebers und wahrscheinlich auch der Kapillarosmose, vielleicht auch der Quellung. Der Effekt ist nicht zurückzuführen auf isotherme Destillation oder auf Bewegungen infolge von Differenzen der Oberflächenspannung.

Über Kapillarsysteme, XX/1.

Zur Dynamik des Diffusionshebers.

Von Erich Manegold und Karl Solf.

(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

(Eingegangen am 17. September 1937.)

Vor ungefähr 35 Jahren veröffentlichte J. U. Lloyd an nicht leicht zugänglicher Stelle („Etidorpha", The Robert Clarke Company 1897, S. 138) folgenden Versuch:

„Zwei unten geschlossene Glasrohre, von denen das eine mit einer Salzlösung, das andere mit Wasser gefüllt ist, werden mit einem Streifen Filtrierpapier verbunden und die Menisken durch Heben oder Senken der Rohre auf gleiches Niveau gebracht.

Um das ganze System gegen Verdampfung des Wassers zu schützen, werden die Glasröhrchen durch ein U-förmiges Rohr verbunden und mit kurzen Gummistücken daran befestigt.

Nach einigen Stunden, noch deutlicher nach einigen Tagen, stellt man fest, daß eine Wasserbewegung stattgefunden hat. Die Flüssigkeitssäule der Salzlösung hat zugenommen und die des Wassers hat abgenommen. Das Wasser ist also durch den Papierstreifen in die Salzlösung eingedrungen."

Das sind die experimentellen Grundtatsachen der hier interessierenden Erscheinung, die von J. U. Lloyd, Wo. Ostwald und H. Erbring[1]) in einer neueren Arbeit nach verschiedenen Richtungen hin untersucht und durchgemessen wurde. Die Verfasser kommen zu dem Resultat, daß die Dynamik dieser Wasserbewegung auf das Zusammenwirken verschiedener Ursachen zurückzuführen ist, von denen uns hier nur diejenige interessieren soll, die auch für die Dynamik des „Diffusionshebers" allein verantwortlich zu machen ist, nämlich das Hineindiffundieren eines gelösten Stoffes in einen der beiden Schenkel eines wassergefüllten und im Gleichgewicht befindlichen Hebers.

Sobald die gelösten Moleküle in den einen Heberschenkel hineindiffundieren, wird das spezifische Gewicht der Lösung größer als das des Wassers in dem anderen Schenkel und das Hebergleichgewicht wird gestört. Infolgedessen muß die Zunahme des Gewichtes in dem Diffusionsschenkel durch eine Zunahme der Wassersäule in dem anderen Schenkel auskompensiert werden, d. h. das Wasser muß so lange in die Lösung strömen, bis das Hebergleichgewicht wieder erreicht ist.

Die Fig. 1 kennzeichnet die Verhältnisse des Hebergleichgewichtes bei einem gewöhnlichen Wasserheber.

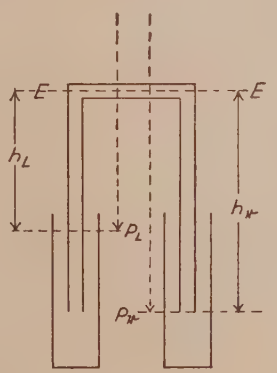


Fig. 1

p_l bzw. p_r bezeichnen den äußeren Druck auf das Wasserniveau im linken bzw. rechten Heberschenkel;

h_l bzw. h_r bezeichnen den senkrechten Abstand der beiden Wasserniveaus von der Ebene *EE*, die parallel zur Horizontalen durch den höchsten Punkt des Wassers in dem Heber gelegt werden kann;

ϱ_W = Spezifisches Gewicht des Wassers.

Für das Hebergleichgewicht gilt die Beziehung:

$$p_l - \varrho_W h_l = p_r - \varrho_W h_r . \qquad (1)$$

Ist $p_l = p_r$, so muß auch $h_l = h_r$ sein.

[1]) J. U. Lloyd, Wo. Ostwald, H. Erbring, Physics in Pharmacy, Part V. „A Strip of Filter Paper or Capillary Hydrostatics, Capillary, Diffusion and Capillary Osmosis", J. Amer. pharmac. Ass. **23**, 213 (1934).

Ersetzen wir nun das Wasser — z. B. in dem linken Gefäß — durch eine Lösung, so diffundiert — wie oben erwähnt — der gelöste Stoff in den Heberschenkel, das Gleichgewicht wird gestört und die Gewichtszunahme im linken Schenkel muß durch eine Vergrößerung der Höhe h_r auskompensiert werden. Das kann nur geschehen, wenn das Wasserniveau im rechten Schenkel sinkt, mit anderen Worten, wenn das Wasser solange in die Lösung abströmt, bis wieder Hebergleichgewicht eingetreten ist.

Diese qualitativ ohne weiteres einleuchtenden Vorgänge sind, soweit wir sehen, bislang noch nicht in der Literatur behandelt worden. Wir wollen dies nachholen und dabei drei verschiedene Versuchsanordnungen diskutieren, nämlich eine asymmetrische und zwei symmetrische Ausführungsformen.

1. Diffusionsheber in asymmetrischer Anordnung (vgl. Fig. 2).

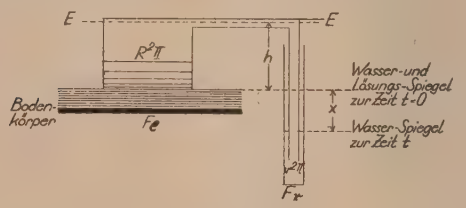


Fig. 2

Das linke Gefäß enthält eine mit Bodenkörper versehene gesättigte wässerige Lösung, das rechte enthält Wasser. Der Heber sei anfänglich ganz mit Wasser gefüllt. Die Öffnung des linken Schenkels soll mit der Oberfläche der Lösung abschneiden, während der rechte Schenkel tief in das rechte Gefäß hineinragen möge. Die Gefäßquerschnitte F_l und F_r seien so gewählt, daß auch eine beträchtliche Niveauänderung im rechten Gefäß keine merkliche Niveauänderung im linken Gefäß bewirken kann. An der Grenze bei $x = 0$ soll stets Sättigungskonzentration c_0 herrschen.

Zur Zeit $t = 0$ beginnt bei dem im Gleichgewicht (Niveaugleichheit bei $x = 0$) befindlichen Heber die Diffusion. Die Stoffmenge S in g, die in t sec durch den Querschnitt $R^2\pi$ qcm bei $x = 0$ in den linken Heberschenkel hineindiffundiert, beträgt bei fehlender Gegenströmung:

$$S = 2\,c_0\,R^2\pi\sqrt{\frac{k^*t}{\pi}}\ \text{g}. \qquad (2)$$

k^* = Diffusionskoeffizient bei der Versuchstemperatur in qcm/sec.

Besitzt diese Stoffmenge das Volumen[2]) v_S und das spezifische Gewicht ϱ_S, so beträgt die Gewichtszunahme im linken Heberschenkel:

$$S - v_S \cdot \varrho_W = S\left(1 - \frac{\varrho_W}{\varrho_S}\right).$$

Die dadurch bedingte Druckänderung hat die Größe

$$\Delta p_l = \frac{S}{R^2\pi}\left(1 - \frac{\varrho_W}{\varrho_S}\right)\ \text{g/qcm}.$$

Diese Druckänderung[3]) muß im rechten Schenkel durch die Druckänderung $\Delta p_r = \varrho_W \cdot x$ kompensiert werden, wenn wieder Gleichgewicht eintreten soll (x mißt die Senkung des Niveaus im Wasserbehälter in cm).

Für die Gleichgewichtsbedingung $\Delta p_l = \Delta p_r$ erhalten wir also:

$$2\,c_0\sqrt{\frac{k^*t}{\pi}}\left(1 - \frac{\varrho_W}{\varrho_S}\right) = x \cdot \varrho_W \qquad (3)$$

oder

$$x = 2\,c_0\sqrt{\frac{k^*t}{\pi}}\,\frac{(\varrho_S - \varrho_W)}{\varrho_S\,\varrho_W}\ \text{cm}.$$

Zur Berechnung unbekannter Diffusionskoeffizienten erhält man durch Umformung die Gleichung:

$$k^* = \frac{x^2}{4\,c_0^2}\left(\frac{\varrho_S\,\varrho_W}{\varrho_S - \varrho_W}\right)^2\frac{\pi}{t}\ \text{qcm/sec}. \qquad (4)$$

Es ist jedoch zu beachten, daß die Berechnung der diffundierten Stoffmenge S nur dann exakt ist, wenn der Diffusion keine Gegenströmung des Wassers entgegenwirkt. Diese Gegenströmung kann man nicht ohne weiteres in die Rechnung einbeziehen, da sie nicht — wie es sonst meistens der Fall ist — von dem Diffusionsvorgang unabhängig ist, vielmehr gerade durch ihn hervorgerufen wird. Man kann aber den Einfluß der Gegenströmung dadurch klein machen, daß man den Querschnitt des „Diffusionsschenkels" sehr groß gegen den Querschnitt des Wassergefäßes macht.

Die Nichtberücksichtigung der Gegenströmung ist der Grund, weshalb in die entwickelten Gleichungen die Querschnitte nicht eingehen. Wie man sich leicht klar machen kann, bedingt ihr Größenverhältnis die Stärke der Gegenströmung, für die eigentliche Diffusion ist dieses

[2]) Streng genommen muß hier das scheinbare Lösungsvolumen der diffundierten Substanzmenge S in Rechnung gesetzt werden.

[3]) Die Drucke werden positiv in der Richtung senkrecht nach unten gemessen. Der äußere Luftdruck wird während des gesamten Vorganges für beide Schenkel als identisch vorausgesetzt.

Verhältnis jedoch ganz belanglos. Insbesondere kann die Querschnittsgröße des Diffusionsschenkels ganz beliebig sein, denn die diffundierte Stoffmenge wirkt mit ihrem „Lösungsgewicht" als ein Druck nach unten. Dieser Druck wird infolge Heberwirkung an dem anderen Heberschenkel durch einen gleich großen Druck ausbalanciert, so daß man den Heber auch als eine Waage ansehen kann, an der das Lösungsgewicht der in den einen Schenkel diffundierten Stoffmenge am anderen Schenkel durch Vergrößerung der Schenkellänge automatisch ausgewogen wird.

Offenbar gelten diese Überlegungen nur, so lange der gelöste Stoff noch nicht die Horizontalebene *EE* erreicht hat. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so wird die Sinkgeschwindigkeit des Wasserspiegels kleiner, als es der Formel entspricht; gelangt der gelöste Stoff in den rechten Heberschenkel — und damit in das Wassergefäß — so wird die Sinkgeschwindigkeit = 0 und kehrt bei weiterer Diffusion ihr Vorzeichen um, d. h. die Größe x durchläuft ein Maximum und wird schließlich bei Konzentrationsgleichheit $x = 0$.

Die Fig. 3 möge die gesamte Dynamik des Diffusionshebers schematisieren.

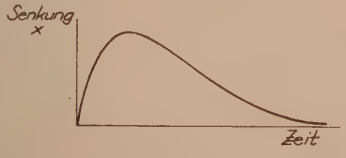


Fig. 3

Die Kurve erinnert in ihrer Form sehr stark an die Kurve, die für die zeitliche Abhängigkeit der osmotischen Steighöhe bei Verwendung einer permeablen Membran von uns abgeleitet wurde[4]).

Wir haben die Theorie durch folgenden Versuch geprüft, dessen Ausführung aus der Fig. 4 ohne weiteres hervorgeht.

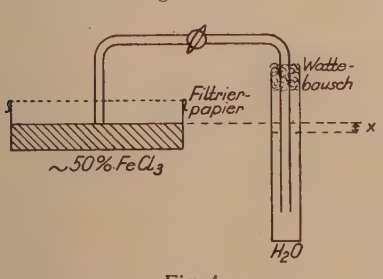


Fig. 4

[4]) E. Manegold und K. Solf, Kolloid-Z. **59**, 179 (1932). „Die Dynamik osmotischer Zellen."

Als Lösung benutzten wir eine hochkonzentrierte — etwa 40proz. — $FeCl_3$-Lösung

($\varrho_L = 1{,}41$ g/ccm).

Die Senkung betrug nach

3 Tagen	$x = 0{,}21$ cm	$x_{ber} = 0{,}42$ cm
5 Tagen	0,35	0,54
7 Tagen	0,49	0,64
9 Tagen	0,56	0,72
10 Tagen	0,67	0,76

Setzt man den unbekannten Diffusionskoeffizienten des $FeCl_3$ $k = 0{,}80 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec und $\varrho_S = 2{,}8$ g/ccm, so liefert die Formel (3) Niveauänderungen x_{ber}, die mit den gefundenen x-Werten der Größenordnung nach übereinstimmen.

2. Diffusionsheber in symmetrischer Anordnung (vgl. Fig. 5 und 6).

a) Die beiden zylindrischen Gefäße haben unter sich gleichen Querschnitt ($F_l = F_r = F$) und auch die beiden Heberschenkel sind querschnittsgleich

$$(R^2\pi = r^2\pi).$$

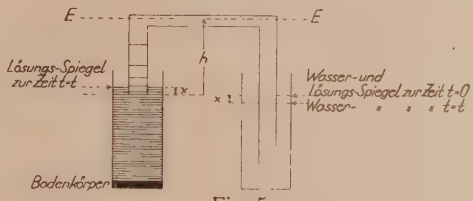


Fig. 5

Die Konzentration im linken Gefäß besitzt während der ganzen Versuchsdauer die konstante Konzentration c_0 (z. B. Sättigungskonzentration). Im linken Heberschenkel bildet sich eine Diffusionssäule aus, die im rechten Gefäß ein Absinken des Wasserniveaus um x cm veranlaßt. Um dieselbe Höhe muß dann im linken Schenkel das Niveau der Lösung ansteigen. (Man beachte, daß bei dieser Anordnung die Mündung des linken Heberschenkels mit dem Niveau der Lösung abschneidet, während der rechte tief in das Gefäß hineinragt, ähnlich wie bei der ersten Versuchsanordnung.)

Für das Hebergleichgewicht muß zu jedem Zeitpunkt des Versuches die Beziehung gelten:

$$h\varrho_W + S\left(1 - \frac{\varrho_W}{\varrho_S}\right)\frac{1}{R^2\pi} - x\varrho_L = (h + x)\varrho_W.$$

ϱ_L = spezifisches Gewicht der Lösung von der Konzentration c_0; h = Abstand des ursprünglichen Niveaus der Lösung bzw. des Wassers von der Ebene *EE* in cm.

Unter Berücksichtigung von Gl. (2) folgt daraus:

$$x = 2c_0\sqrt{\frac{k^*t}{\pi}}\,\frac{(\varrho_S-\varrho_W)}{(\varrho_L+\varrho_W)}\,\frac{1}{\varrho_S}\ \text{cm.} \qquad (5)$$

b) Im linken Gefäß (Fig. 6) bleibt die Konzentration unverändert wie in der vorhergehenden Anordnung. Der linke Schenkel des Hebers ragt jetzt aber ebenso wie der rechte tief in das Gefäß hinein, wobei die Lösung in dem Heberschenkel ebenso hoch steht wie im äußeren Gefäß. Das Niveau der Lösung wie das des Wassers ist in den beiden Gefäßen zu Beginn des Versuches — wie auch in allen vorgehenden Fällen — h cm von der Ebene EE entfernt.

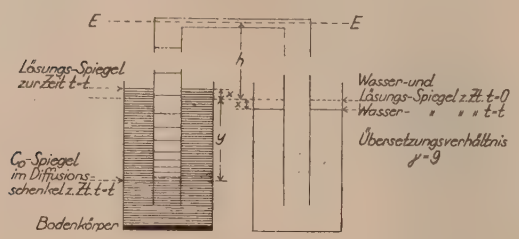


Fig. 6

Wenn jetzt der gelöste Stoff in den wassergefüllten Heber hineindiffundiert, so bleibt nicht die Konzentration im Anfangsniveau auf dem konstanten Wert c_0, sondern dieses c_0-Niveau sinkt in dem linken Heberschenkel um die Strecke y cm hinab.

Für das Hebergleichgewicht gilt die Beziehung

$$(h+y)\varrho_W + S\left(1-\frac{\varrho_W}{\varrho_S}\right)\frac{1}{R^2\pi} - (x+y)\varrho_L = (h+x)\varrho_W.$$

Berücksichtigt man, daß $y = \dfrac{x(F-R^2\pi)}{R^2\pi}$ ist und substituiert man für S den in Gl. (2) niedergeschriebenen Ausdruck, so resultiert:

$$x = 2c_0\sqrt{\frac{k^*t}{\pi}}\,\frac{(\varrho_S-\varrho_W)}{[(\varrho_L+\varrho_W)+\gamma(\varrho_L-\varrho_W)]}\,\frac{1}{\varrho_S}\ \text{cm}, \qquad (6)$$

worin $\gamma = \dfrac{F-R^2\pi}{R^2\pi}$ gesetzt ist.

Beispiel: Wir wollen annehmen, daß es sich um eine 1 n wässerige NaCl-Lösung handelt, die bei 18° C gegen reines Wasser diffundiert.

Die Versuchsdaten sind dann folgende:

$k = 1{,}44 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec.
$c_0 = 0{,}0585$ g/ccm $\quad \varrho_S = 2{,}18$ g/ccm
$\varrho_L = 1{,}0392$ g/ccm $\quad \varrho_W = 0{,}9986$ g/ccm

Für eine gesättigte NaCl-Lösung gelten die Werte $c_0 = 0{,}264$ g/ccm, $\varrho_L = 1{,}2043$ g/ccm.

Für die drei verschiedenen Versuchsanordnungen ergibt sich dann folgender Zusammenhang zwischen x und t:

$$x_1 = 1{,}36 \cdot 10^{-4}\sqrt{t}\ \text{cm.}$$
$$x_2 = \frac{x_1}{2{,}04}\sqrt{t}\ \text{cm.} = 0{,}667 \cdot 10^{-4}\sqrt{t}\ \text{cm.}$$

Für $F = 10$ qcm und $R^2\pi = 1$ qcm ($\gamma = 9$)

$$x_3' = \frac{x_1}{2{,}40}\sqrt{t}\ \text{cm.} = 0{,}565 \cdot 10^{-4}\sqrt{t}\ \text{cm.}$$

Für $F = 10$ qcm und $R^2\pi = 0{,}01$ qcm ($\gamma = 999$)

$$x_3'' = \frac{x_1}{42{,}60}\sqrt{t}\ \text{cm.} = 3{,}19 \cdot 10^{-6}\sqrt{t}\ \text{cm.}$$

Für $F = 10$ qcm und $R^2\pi = 10^{-8}$ qcm ($\gamma = 10^9$)

$$x_3''' = \frac{x_1}{4{,}06 \cdot 10^7}\sqrt{t}\ \text{cm.} = 3{,}35 \cdot 10^{-12}\sqrt{t}\ \text{cm.}$$

Für die gesättigte NaCl-Lösung gelten die Gleichungen:

$(x_1)_0 = 4{,}5\,x_1 \qquad (x_3'')_0 = 0{,}925\,x_1''$
$(x_2)_0 = 4{,}15\,x_2 \qquad (x_3''')_0 = 0{,}885\,x_3'''$
$(x_3')_0 = 2{,}67\,x_3'$

Die Tabelle I enthält die Senkung des Wasserspiegels x cm nach verschiedenen Versuchszeiten (angegeben in Tagen) für die hier diskutierten Versuchsausführungen und bei Verwendung einer 1 n NaCl-Lösung.

Tabelle I.

Tage = $t/86400$	Asymmetrische Anordnung x_0 cm	Symmetrische Anordnung x_2 cm
1	$3{,}995 \cdot 10^{-2}$	$1{,}96 \cdot 10^{-2}$
10	0,126	6,2 "
20	0,178	8,76 "
40	0,252	0,124
60	0,309	0,152
80	0,357	0,175
100	0,399	0,196
500	0,895	0,438
1000	1,265	0,620

In der Fig. 7 ist die Senkung des Wasserspiegels in Abhängigkeit von der Versuchszeit graphisch dargestellt.

Interessant ist die Versuchsausführung 2b. Hier ist die Sinkgeschwindigkeit dx/dt nicht mehr unabhängig von dem Verhältnis des Gefäßquerschnittes zum Schenkelquerschnitt.

Bei einem Übersetzungsverhältnis von $\gamma = 10^9$ bewirkt ein Absinken des Wassermeniskus von $3{,}15 \cdot 10^{-9}$ cm ein Absinken des c_0-Spiegels von $y = 3{,}15$ cm.

3. In den von Lloyd, Ostwald und Erbring ausgeführten Untersuchungen (loc. cit.) sind die Niveauänderungen im allgemeinen auch von

Tabelle II. Symmetrische Anordnung mit verschiedenem Übersetzungsverhältnis γ.

Tage	$\gamma = 9$		$\gamma = 999$		$\gamma = 10^9$	
	x_3' cm	$y' = \gamma \cdot x_3'$ cm	x_3'' cm	y'' cm	x_3''' cm	y''' cm
1	$1{,}662 \cdot 10^{-2}$	0,149	$9{,}38 \cdot 10^{-4}$	0,94	$9{,}85 \cdot 10^{-10}$	0,98
10	5,26 ,,	0,473	$3{,}06 \cdot 10^{-3}$	3,06	$3{,}15 \cdot 10^{-9}$	3,15
20	7,43 ,,	0,668	4,19 ,,	4,19	4,4 ,,	4,4
40	0,105	0,945	5,93 ,,	5,93	6,22 ,,	6,22
60	0,129	1,157	7,26 ,,	7,26	7,61 ,,	7,61
80	0,148	1,334	8,38 ,,	8,38	8,80 ,,	8,80
100	0,166	1,495	9,38 ,,	9,38	9,85 ,,	9,85
500	0,372	3,340	$2{,}09 \cdot 10^{-2}$	20,95	$2{,}20 \cdot 10^{-8}$	22,00
1000	0,526	4,73	3,06 ,,	30,60	3,15 ,,	31,50

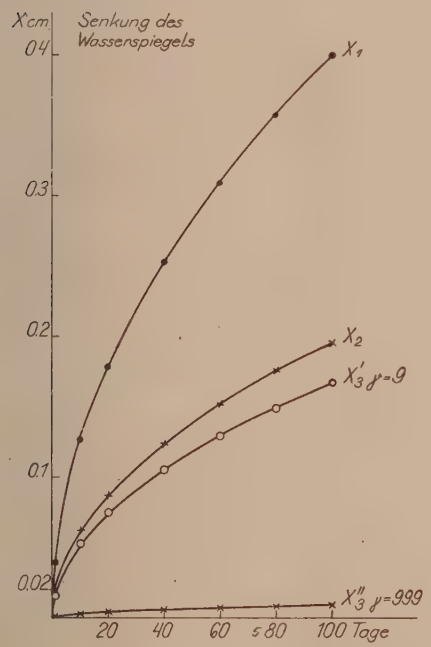


Fig. 7

der hier zu erwartenden Größenordnung, in einigen Fällen ergeben sich aber auffallend hohe Werte. Wir werden später noch einmal auf diese Arbeiten zurückkommen, wenn wir die Frage untersuchen, wie sich der hier geschilderte Vorgang auswirkt, wenn er sich in einem Kapillarsystem abspielt, wenn wir also vom Diffusionsheber zu einem Permeationsheber übergehen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß man diese Methode dazu benutzen kann, um den Permeationskoeffizienten des gelösten Stoffes für das betreffende Kapillarsystem zu berechnen. Allerdings setzt dieses Vorhaben zunächst noch ein besonderes Studium des kapillaren Anstiegs in dem betreffenden Kapillarsystem voraus.

Zusammenfassung.

Wenn der eine Schenkel eines mit Wasser gefüllten Hebers in eine wässerige Lösung und der andere in reines Wasser taucht, so wird durch das Hineindiffundieren des gelösten Stoffes in den Heberschenkel das Hebergleichgewicht gestört und der Wasserspiegel sinkt zur Ausbalancierung des ,,Lösungsgewichtes" der in den Heberschenkel diffundierten Stoffmenge um einen bestimmten Betrag unter seinen anfänglichen Wert.

Die Größe dieser Niveauänderung in cm multipliziert mit dem spezifischen Gewicht des Wassers ist für eine bestimmte Versuchsanordnung direkt mit dem Lösungsgewicht der diffundierten Substanzmenge identisch, so daß die ganze Anordnung ohne weiteres wie eine Waage wirkt.

Man kann auf diese Weise den Diffusionskoeffizienten des gelösten Stoffes aus besonders abgeleiteten Gleichungen berechnen.

Für drei verschiedene Ausführungsformen — eine asymmetrische und zwei symmetrische — werden die Formeln zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten angegeben. Eine rohe Prüfung der Theorie führte zu dem Ergebnis, daß die beobachtete Niveauänderung mit der berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Über Kapillarsysteme, XXI/1.

Ortsgebundene Reaktionen im Diffusions- bzw. Strömungsfeld (Modellbetrachtungen).

Von Erich Manegold und Karl Solf.

(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

(Eingegangen am 17. September 1937.)

A. Einleitung.

1. Definitionen.

Unter einer „ortsgebundenen" oder „topochemischen Reaktion" verstehen wir — im Sinne Kohlschütter's[1]) — ganz allgemein eine Reaktion zwischen einem ortsfesten und einem beweglichen Reaktionspartner.

Hierbei kann es sich entweder um eine reine Austausch- oder Verdrängungsreaktion handeln, indem der bewegliche Partner ($\mathfrak{B}$) mit einem abtrennbaren Bestandteil (Ion, Atom, Atomgruppe) ($\mathfrak{A}$) des ortsfesten Partners ($\mathfrak{AR}$) den Platz vertauscht, oder um eine Adsorptionsreaktion, indem der bewegliche Partner mit dem „aktiven Zentrum" ($\mathfrak{Z}$), das mit dem ortsfesten Partner fest verbunden ist, eine Adsorptionsverbindung ($\mathfrak{B}\cdot\mathfrak{Z}$) bildet[2]).

Besteht das ortsfeste Aggregat aus kohärenter Materie, durch deren Hohlraumsystem der bewegliche Partner in Richtung abnehmender Konzentration permeiert oder in Richtung abnehmenden Druckes laminar strömt, so wird durch die topochemische Reaktion

$$(\mathfrak{AR} + \mathfrak{B} \rightarrow \mathfrak{BR} + \mathfrak{A} \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{Z} + \mathfrak{B} = \mathfrak{B}\cdot\mathfrak{Z})$$

die innere Oberfläche der kohärenten Materie in der Permeations- bzw. Strömungsrichtung fortschreitend verändert. In einigen Fällen ist diese lineare Ausbreitungsgeschwindigkeit in cm/sec sehr gut zu messen, in anderen Fällen (z. B. bei der Gasmaske) ist das nicht der Fall und bedarf hier erst einer besonderen Definition.

Wir wollen uns an dieser Stelle nicht weiter damit befassen und uns auch nicht um den Verbleib des abgetrennten Bestandteils ($\mathfrak{A}$) kümmern, weil sich diese Verhältnisse erst im Anschluß an die hier zu entwickelnden Modellbetrachtungen klarer überblicken lassen. Wir wollen nur noch darauf hinweisen, daß derartige Reaktionen sowohl in der belebten wie unbelebten Natur von größter Bedeutung sind. Es sei nur an die Austauschvorgänge an lebenden und toten Membranen, sowie an den zeolithischen Bestandteilen des Erdbodens erinnert.

In der Regel handelt es sich hier jedoch nicht um den Ablauf einer einzigen ortsgebundenen Reaktion zwischen den beiden Partnern $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{AR}$, sondern um mehrere konkurrierende Reaktionen, bei denen mehrere bewegliche Partner ($\mathfrak{B}_1\mathfrak{B}_2\mathfrak{B}_3$..) entweder um die Besitznahme einer einzigen Art des ortsfesten Partners $\mathfrak{AR}$ oder um die Besitznahme mehrerer Arten des ortsfesten Partners ($\mathfrak{A}_1\mathfrak{R}_1, \mathfrak{A}_2\mathfrak{R}_1, \mathfrak{A}_3\mathfrak{R}_2, \mathfrak{A}_4\mathfrak{R}_2$ usw.) konkurrieren. Bei dieser Konkurrenz verdrängt derjenige Partner, der die schwerer lösliche bzw. weniger ionisierbare bzw. weniger dissoziierbare Verbindung mit dem ortsfesten Partner bildet, denjenigen, der die leichter lösliche, leichter ionisierbare bzw. leichter dissoziierbare Verbindung liefert.

Handelt es sich nur um die Besitznahme einer einzigen Art eines ortsfesten Partners, so ist ohne weiteres einleuchtend, daß eine derartige Konkurrenz im Diffusions- bzw. Strömungsfeld zu einer Fraktionierung der beweglichen Partner führen muß, indem sie sich entweder nach zunehmender Löslichkeit oder Ionisierbarkeit oder Dissoziierbarkeit derartig zonenweise hintereinander schichten, daß sich die am leichtesten lösliche bzw. ionisierbare bzw. dissoziierbare Verbindung an der Diffusions- bzw. Strömungsfront anreichern muß, während sich die übrigen Verbindungen nach abnehmender Löslichkeit usw. dahinter anordnen. Wie bei der Windsichtung eine Klassierung nach Gewichten, so vollzieht sich bei den ortsgebundenen Reaktionen im Diffusions- bzw. Strömungsfeld eine Klassierung nach der Löslichkeit, Ionisierbarkeit und Dissoziierbarkeit (Adsorbierbarkeit).

Es ist klar, daß derartige Fraktionierungen für die qualitative und quantitative Analyse von Stoffmischungen außerordentlich wertvoll sein müssen. Goppelsroeder[3]) hat das Verdienst, durch zahllose Versuche den Wert der „Kapillaranalyse" eindringlich dargelegt zu haben. Tswett[4]) bewies ihre Bedeutung für die prä-

[1]) V. Kohlschütter, Kolloid-Z. **42**, 254 (1927). „Über topochemische Reaktionen."

[2]) Ob die Adsorption an einem aktiven Zentrum oder an einer beliebigen Stelle der Oberfläche erfolgt, ist vorläufig ohne Bedeutung.

[3]) F. Goppelsroeder, „Die Kapillaranalyse", Verh. naturforsch. Ges. Basel **14**, **17**, **19** (1901—1907). Die Kapillaranalyse (Auszug aus Arbeiten von 1861 bis 1909, Dresden 1910).

[4]) M. Tswett, Ber. dtsch. bot. Ges. **24**, 316, 384 (1906). „Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls."

parative und analytische Chemie des Chlorophylls und führte dafür die Bezeichnung „Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode" ein. Verwendung hat sie jedoch erst vor wenigen Jahren durch die Arbeiten von Kuhn und Winterstein gefunden[5]).

Nicht zu vergessen ist in diesem Zusammenhang das von Liesegang[6]) beschriebene „Zaunkönigphänomen", das recht wenig bekannt zu sein scheint.

Im Anschluß an einige Bemerkungen und Beobachtungen Goppelsroeder's werden wir darauf zurückkommen.

2. Goppelsroeder schreibt:

„Die verschiedenen Textilfasern zeigen infolge ihrer verschiedenen Struktur und chemischen Beschaffenheit mehr oder weniger verschiedenes Kapillar- und Adsorptionsverhalten. Besonders geeignet ist das reine Analysenfiltrierpapier, hieran schließen sich Leinen, Seide, Baumwolle, Wolle und Pergamentpapier .... Je weniger dicht der Faden, desto höher steigt der Farbstoff bei ein und derselben Faser. Diejenige der zu vergleichenden Versuchen angewandten Fasern, welche die größte Anziehungskraft für den betreffenden Farbstoff besitzt, wird ihn am meisten im untersten Teile des Streifens zurückhalten. Die Kapillaranalyse beruht auf Kapillar- und Adsorptionserscheinungen .... Hat eine erste Kapillaroperation nicht genügend scharfe Trennung der verschiedenen gemeinschaftlich gelöst gewesenen Körper ergeben, dann kann man die Mischzonen, wenn nötig, hintereinander mit verschiedenartigen Lösungsmitteln ausziehen, um mit den entstandenen Auszügen neue Kapillaroperationen vorzunehmen, bis daß die vollständige Trennung z. B. einer größeren Anzahl von Farbstoffen in reinster Form erreicht ist."

Goppelsroeder gibt folgendes Beispiel für die Trennung einer Farbstoffmischung an:

Wässerige Lösung von Azorubin + Auramin + Methylenblau + Methylgrün.

Die erste kapillaranalytische Fraktionierung liefert:

Zone A	dunkelgrünblau	7,3 cm lang
Zone B	lebhaft urangelb	9,3
Zone C	grünlichblau	14,05
	lebhaft grün	0,2
	gelblich	0,15
	Totale Steighöhe der alkoholischen Auszüge	30,90 cm

Die Fraktionierung der 3 Zonen ergibt:

Zone A	lebhaftblau	7,6 cm lang
	lebhaft grün	0,85
	lebhaft blauviolett	0,65
	lebhaft gelbgrün	0,85
	lebhaft zitronengelb	0,85
	grünlichgelb	0,60
	farblos	1,90 cm lang
	rosa Schein	1,70
	rosa	2,45
	lebhaft rosa	0,15
	gelblicher Schein	0,20
	ockergelblich	0,10
	Totale Steighöhe	17,90 cm

Zone A enthält noch alle 4 Farbstoffe.

Zone B	gelbgrün	6,35 cm lang
	lebhaft gelbgrün	0,75
	lebhaft orangegelb	1,65
	blaugrünlich	0,25
	blaugrünlicher Schein	1,35
	farblos	5,6
	ockergelblicher Schein	0,1
	Totale Steighöhe	16,05 cm

Zone B enthält Methylgrün, Auramin und eine Spur Methylenblau.

Zone C	grünlich	4,7 cm lang
	grün	3,3
	lebhaft grün	0,25
	grün	1,8
	hellgrün	4,7
	grünlich	3,2
	grün	0,1
	ockergelb	0,1
	Totale Steighöhe	18,15 cm

Zone C enthält nur grüne Farbstoffe.

3. Liesegang führt u. a. folgendes Beispiel für das „Zaunkönigphänomen" an:

„In eine schwache $AgNO_3$-haltige Gelatinegallerte dringt eine Mischung von wenig KCl und viel KJ ein. Nach einiger Zeit merkt man einen deutlichen Vorsprung des Cl vor dem J. Das jeweils gebildete AgCl wird in AgJ umgewandelt. Dadurch wird immer wieder KCl frei. Das KJ wird dagegen immer mehr abgeschwächt .... Das weniger stark an den Indikator (hier Ag) gebundene wird also stets eine etwas weitere Wegstrecke zurücklegen. Dies ist auch bei einer an sich geringen Wanderungsgeschwindigkeit desselben der Fall. Durch die Mischung können also prinzipielle Unterschiede herbeigeführt werden. Man wird dabei an die bekannte Fabel vom Höhenflug des Adlers und Zaunkönigs erinnert."

Auf Grund der verschiedenen Ionenprodukte von AgCl ($I = 1{,}5 \cdot 10^{-10}$) und AgJ ($I = 1{,}0 \cdot 10^{-16}$) verdrängen die durch den Niederschlag von AgCl und AgJ permeierenden J′-Ionen die Cl′-Ionen aus dem AgCl, und diese wandern mit den übrigen Cl′-Ionen der Mischung unbeeinflußt durch die Niederschlagszone hindurch, bis sie an der Niederschlagsfront auf entgegenkommende Ag^+-Ionen treffen und mit ihnen unter Bildung von AgCl reagieren. Die in dem Anfangsstadium des Versuchs mit AgCl durchmischte Niederschlagszone wird also durch fortdauernde KJ-Nachlieferung von dem AgCl durch Umwandlung in AgJ gereinigt und die verdrängten Cl′-Ionen wandern mit den K^+-Ionen durch dieses für J′-Ionen selektiv wirkende „Molekülsieb" unbehindert

[5]) Vgl. L. Zechmeister und v. Cholnoky, „Die chromatographische Adsorptionsmethode" (Wien 1937).

[6]) R. Ed. Liesegang, Handb. biol. Arbeitsmeth. Abt. III, 2, S. 92. „Spezielle Methoden der Diffusion in Gallerten."

hindurch, bis sie bei erstem Zusammentreffen mit einem Ag-Ion niedergeschlagen werden. Nachdrängende J'-Ionen werden aber auch hier wieder das Cl'-Ion in Freiheit setzen und das Spiel wiederholt sich von neuem.

Als schönen Demonstrationsversuch empfehlen wir die Inpermeation von Cu^{++}- und Cd^{++}-Ionen in ein mit H_2S-Wasser durchtränktes SiO_2-Gel (Reagensglasversuch).

An der Phasengrenze bildet sich zunächst eine schwarze Niederschlagszone, da das CuS die gelbe Farbe des CdS völlig überdeckt. Nach einiger Zeit zeigt sich aber schon an der Niederschlagsfront ein gelblicher Saum, der sich innerhalb weniger Stunden zu einem mehrere mm dicken rein gelben Band entwichelt.

Auch hier beruht diese Erscheinung auf einer Verdrängung — und zwar der Kationen — auf Grund verschiedener Ionenprodukte.

Selbstverständlich muß diese Erscheinung ganz analog verlaufen, wenn die Cu- und Cd-Ionen nicht infolge einer Permeation in das mit H_2S-Wasser gefüllte Kapillarsystem eindringen, sondern infolge einer Strömung, sofern nicht gleichzeitig durch die Strömung die H_2S-Moleküle fortgespült, sondern ortsfest an ihrem Platze bleiben würden. Denken wir uns zu diesem Zweck ein Kapillarsystem, dessen Wandsubstanz die H_2S-Moleküle fest adsorbiert, so daß sie für die durchströmenden Cu- und Cd-Ionen gewissermaßen als aktive Sorptionszentren wirken, so ist ohne weiteres der innere Zusammenhang zwischen dem „Zaunkönigphänomen" bei der Permeation und der mit einer Flüssigkeitsströmung arbeitenden Kapillar- bzw. chromatographischen Analyse hergestellt.

4. Wir möchten ferner noch besonders hervorheben, daß man bei diesen „ortsgebundenen Reaktionen im Diffusions- bzw. Strömungsfeld" nicht nur die eben geschilderten Anwendungen im Auge behalten muß, sondern daß es sich lohnen wird, auch an die Möglichkeiten zu denken, die sich in dieser Beziehung bei der Permeation einer Mischung durch eine Membran ergeben können, deren Substanz ionisierbare Gruppen[7]) enthält. Offenbar können auch die abtrennbaren Ionen dieser Gruppen durch die permeierenden Ionen nach Maßgabe ihrer Dissoziationskonstanten ausgetauscht und verdrängt werden, so daß sich in recht engen Kapillaren — deren Durchmesser aber noch so groß ist, daß keine Trennung auf Grund räumlicher Verhältnisse eintritt — eine vielleicht zweidimensionale Schichtenbildung entwickelt. Diese Erscheinung ist allerdings — wie bei allen hier in Betracht gezogenen Vorgängen — nur so lange aufrechtzuerhalten, so lange es sich um einen instationären Vorgang handelt, denn sobald die schwerlösliche, oder starkadsorbierbare oder schwerdissoziierbare Verbindung sich im gesamten Kapillarsystem gebildet hat, kann natürlich keine Schichtenbildung mehr auftreten bzw. sich entwickeln. Eine anschließende Durchspülung mit reinem Wasser, die vielleicht sehr lange ausgedehnt werden muß, führt gegebenenfalls zu einer Regenerierung des Kapillarsystems, so daß man es zu einer nochmaligen Verdrängungsanalyse verwenden kann.

Wenn aber eine physiologische Membran so differenziert ist, daß die auf Grund von Dissoziationsunterschieden „schichtweise getrennten" Ionenarten an Ort und Stelle irgendwie — aber unter Regenerierung des ursprünglichen Dissoziationszustandes der Membransubstanz — verschwinden, so kann auch für diesen stationären Zustand eine fortdauernde Trennung der Ionenarten künstlich aufrechterhalten bleiben.

B. Modell für eine „ortsgebundene Konkurrenzreaktion [vom Typ $\mathfrak{Z} + (\mathfrak{B}_1 + \mathfrak{B}_2)$] im Strömungsfeld".

Durch ein Kapillarsystem möge eine wässerige Lösung zweier Stoffe mit konstanter Geschwindigkeit (ccm/qcm sec = cm/sec) hindurchströmen. Werden die Moleküle der beiden Stoffe von den aktiven Stellen der Wandsubstanz gleich stark adsorbiert, so kann keine Trennung der beiden Molekülsorten eintreten, sondern die prozentuale Zusammensetzung der Mischung ist innerhalb und außerhalb des Kapillarsystems dieselbe. Ist die Bindefestigkeit aber verschieden — etwa bei dem $\mathfrak{B}_1$-Molekül größer als beim $\mathfrak{B}_2$-Molekül — so kann ein $\mathfrak{B}_1$-Molekül ein $\mathfrak{B}_2$-Molekül von seinem Platz verdrängen. Von der ursprünglichen Zusammensetzung der Gemische, der Wahrscheinlichkeit der Verdrängung, der Anordnung der Adsorptionsstellen und der Durchflußgeschwindigkeit wird die örtliche und zeitliche Verteilung der Molekülsorten in dem Kapillarsystem abhängen.

Schon bei ganz vereinfachenden Annahmen ist aber die Angabe einer solchen Verteilungsfunktion recht schwierig. Es soll deshalb ein Modell beschrieben werden, für das man — allerdings mit Hilfe von Rekursionsformeln —

[7]) K. H. Meyer und I. F. Sievers, Helv. chim. act. **19**, 649, 665, 948, 987 (1936). „La perméabilité des Membranes", I—IV. T. Teorell, Proc. exper. Biol. and Med. **33**, 282 (1935).

die für jeden Ort und jede Zeit vorhandene Verteilung berechnen kann. Man hat damit nur einen ersten Anhalt für die Behandlung derartiger Vorgänge, auf dem man später weiter aufbauen kann.

1. Kennzeichnung des Modellversuches.

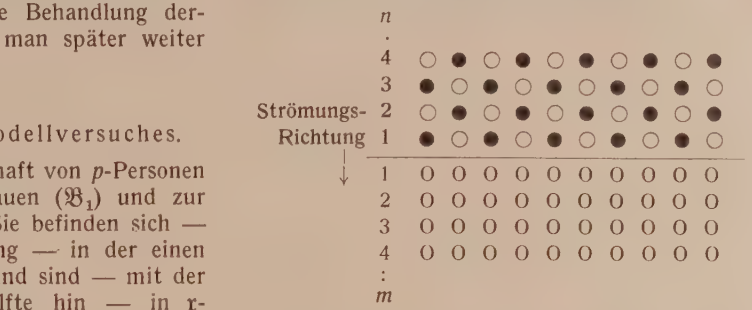
Eine sehr große Gesellschaft von p-Personen besteht zur Hälfte aus Frauen ($\mathfrak{B}_1$) und zur Hälfte aus Männern ($\mathfrak{B}_2$). Sie befinden sich — in völlig regelloser Verteilung — in der einen Hälfte eines großen Saales und sind — mit der Front zur anderen Saalhälfte hin — in $\mathfrak{r}$-Reihen aufgestellt, so daß — im Mittel — in jeder Reihe $p/2\,\mathfrak{r}$ Frauen und $p/2\,\mathfrak{r}$ Männer stehen.

In der anderen Saalhälfte sind p leere Stühle ($\mathfrak{Z}$) aufgestellt, ebenfalls in $\mathfrak{r}$-Reihen und in jeder Reihe $p/\mathfrak{r}$-Stühle.

Die Spielregel lautet nun, daß alle Personen zur Zeit $t = 0$ mit der gleichmäßigen Geschwindigkeit von u cm/sec geradeaus in die andere Saalhälfte gehen sollen. Jede Person, die auf einen freien Stuhl stößt, setzt sich nieder und bleibt auf dem Stuhl sitzen. Stößt aber eine Frau auf einen Stuhl, der von einem Mann besetzt ist, so wird der Mann ohne jede Latenzzeit den Platz für die Frau frei machen und in seiner ursprünglichen Richtung durch die Stuhlreihen weitergehen, bis er einen freien Stuhl trifft, auf dem er Platz nimmt.

Für die Frauen sind demnach alle nicht von Frauen besetzten Stühle besetzbar. Wenn wir jetzt die Verteilung der Frauen und Männer durch Bilder schematisieren, so ist zu beachten, daß diese Bilder aus naheliegenden Gründen nur zur Veranschaulichung des Vorgangs dienen und daß die wahre Verteilung mehr oder weniger stark von dem Schema abweicht.

Die ursprüngliche Aufstellung möge durch folgendes Schema gekennzeichnet sein:



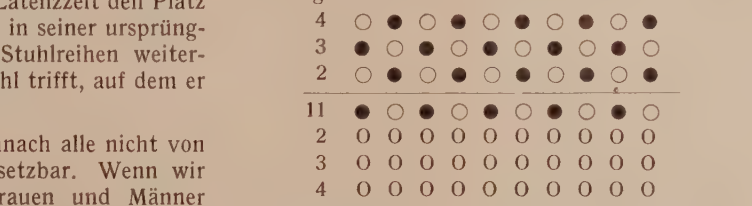
○ = Frau ($\mathfrak{B}_1$) ● = Mann ($\mathfrak{B}_2$) O = freier Stuhl ($\mathfrak{Z}$).

Die Reihennummer der Personen bezeichnen wir durch den Buchstaben n und die der Stühle durch den Buchstaben m.

Sobald die erste Personenreihe Platz genommen hat, ist der erste „Akt" erledigt, sobald die zweite Personenreihe Platz gefunden hat, ist der zweite Akt abgeschlossen usw.

Wir fragen uns nun, wie sieht die Verteilung auf der m-ten Stuhlreihe nach dem a-ten Akt aus?

Nachdem die erste Personenreihe ($n = 1$) die erste Stuhlreihe ($m = 1$) besetzt hat, also der erste Akt ($a = 1$) abgeschlossen ist, ergibt sich folgendes Bild:



Die Hälfte der Plätze ist — der Spielregel entsprechend — von Frauen und die andere Hälfte von Männern besetzt.

Definieren wir die „Besetzungszahl B" durch den Quotienten:

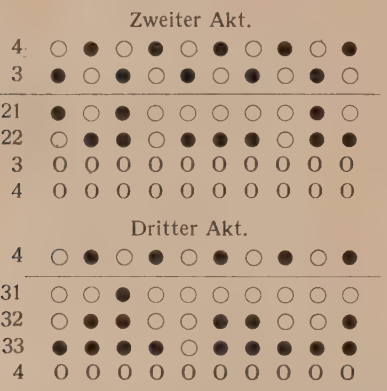
$$B_{am} = \frac{\text{Zahl der in der } m\text{-ten Stuhlreihe nach dem } a\text{-ten Akt sitzenden Frauen}}{\text{Zahl der in einer Reihe vorhandenen Stühle}},$$

so ist die Besetzungszahl der ersten Stuhlreihe nach dem ersten Akt: $B_{11} = 0{,}5$.

Für die Männer gilt offenbar die Besetzungszahl: $(1—B_{11}) = 0{,}5$ oder ganz allgemein — gemäß der Spielanordnung — $(1—B_{am})$.

Wenn nun die zweite Personenreihe auf die besetzte erste Stuhlreihe trifft, so beträgt — nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung — der Bruchteil der ankommenden Frauen, der auf einen Stuhl trifft, der von einem Mann besetzt ist: $(1—0{,}5)\ 0{,}5 = 0{,}25$.

Nach dem zweiten Akt erhöht sich also die Besetzungszahl der ersten Stuhlreihe auf $B_{21} = 0{,}75$.

Der Bruchteil der Frauen, der beim zweiten Akt in der ersten Stuhlreihe keinen Platz gefunden hat, beträgt: $(0{,}5—0{,}25) = 0{,}25$. Dieser Bruchteil geht durch die erste Stuhlreihe hindurch und nimmt in der zweiten Reihe Platz. Für diese lauten demgemäß die Besetzungszahlen nach dem ersten bzw. zweiten Akt: $B_{21} = 0{,}00$, $B_{22} = 0{,}25$.

In analoger Weise findet man die Besetzungszahlen der ersten, zweiten und dritten Stuhlreihe nach dem dritten Akt: $B_{31} = 0{,}875$, $B_{32} = 0{,}531$, $B_{33} = 0{,}094$ usw.

Die beiden letzten Bilder schematisieren die Verteilung nach dem zweiten bzw. dritten Akt. Man erkennt aus dem dritten Bild schon deutlich, daß sich die Männer auf den vorderen und die Frauen auf den hinteren Stuhlreihen anreichern.

(Um die Besetzung bildlich veranschaulichen zu können, mußten die B-Werte auf ganze Vielfache von 0,1 abgerundet werden. Es ist deshalb nicht möglich, von einem Bild ausgehend, das nächste durch Vorrücken der Reihen exakt zu konstruieren.)

Um nun zu allgemeineren Berechnungsformeln zu gelangen, müssen wir noch die „Auftreffzahl A" durch folgenden Quotienten definieren: A_{am}.

$$A_{am} = \frac{\text{Zahl der auf die } m\text{-te Stuhlreihe vor dem } a\text{-ten Akt auftreffenden Frauen}}{\text{Zahl der in einer Reihe vorhandenen Personen.}}$$

Für die m-te Stuhlreihe nach dem a-ten Akt ist dann die Besetzungszahl gekennzeichnet durch die Beziehung:

$$B_{am} = B_{(a-1)m} + [1 - B_{(a-1)m}]\, A_{am}. \qquad (1)$$

Für die Auftreffzahl gilt:

$$A_{am} = A_{a(m-1)} - [1 - B_{(a-1)(m-1)}]\, A_{a(m-1)}$$

oder

$$A_{am} = A_{a(m-1)}\, B_{(a-1)(m-1)}. \qquad (2)$$

Gemäß der Spielregel ist

für $B_{01} = B_{02} = \ldots B_{0m} \ldots = 0$ und

für $A_{11} = A_{21} = \ldots A_{a1} \ldots = 0{,}5$

zu setzen.

Die Kenntnis dieser bekannten Anfangswerte gestattet uns, aus den angegebenen Rekursionsformeln (1) und (2) für beliebige a- und m-Werte die zugehörige Besetzungszahl B_{am} zu berechnen, sofern man zuvor alle vorhergehenden Besetzungszahlen — von dem Wertepaar $a = 1$ und $m = 1$ angefangen — nacheinander ermittelt hat.

Man kann also nicht direkt den Zahlenwert — z. B. für B_{67} — den obigen Formeln entnehmen, sondern man muß erst alle vorhergehenden B-Werte berechnen.

Ist — unter sonst gleichen Bedingungen — das Zahlenverhältnis der Frauen in jeder Personenreihe nicht = 0,5, sondern besitzt es den beliebigen Wert z, so ist nur für die Auftreffzahlen $A_{11} = A_{21} \ldots A_{a1} \ldots = z$ zu setzen, sonst ändert sich an den Formeln nichts.

2. Die graphische Darstellung der Verteilung.

Die Tabelle I enthält die Besetzungszahlen für $m = 1$ bis $m = 10$ Stuhlreihen nach $a = 1$ bis $a = 20$ Elementarakten.

Tabelle I.

am	B	am	B
11	0,50	12	0,00
21	0,75	22	0,25
31	0,875	32	0,5312
41	0,9375	42	0,7365
51	0,96875	52	0,8599
61	0,98437	62	0,9248
71	0,99218	72	0,9633
81	0,99609	82	0,9815
91	0,99804	92	0,9907
101	0,99902	102	0,9953
111	0,999512	112	0,9976
121	0,999756	122	0,9988
131	0,999878	132	0,9994
141	0,999939	142	0,9997
151	0,999969	152	0,99985
161	$\sim$1,0	162	0,999925
		172	$\sim$1,0
usw.		usw.	
13	0,00	14	0,00
23	0,00	24	0,00
33	0,09375	34	0,00
43	0,3043	44	0,0218
53	0,5443	54	0,1246
63	0,7340	64	0,3229
73	0,8555	74	0,5497
83	0,9245	84	0,7337
93	0,9614	94	0,8539
103	0,9805	104	0,9233
113	0,9902	114	0,9607
123	0,9951	124	0,9801
133	0,99755	134	0,98999
143	0,99877	144	0,99498
153	0,99938	154	0,99754
163	0,99969	164	0,99877
173	0,99984	174	0,99938
183	0,99992	184	0,99969
193	$\sim$1,0	194	0,99984
203	$\sim$1,0	204	0,99992
usw.		usw.	

Fortsetzung der Tabelle I.

am	*B*	*am*	*B*
15	0,00	16	0,00
25	0,00	26	0,00
35	0,00	36	0,00
45	0,00	46	0,00
55	0,002295	56	0,00
65	0,03006	66	0,000065
75	0,1359	76	0,00339
85	0,3306	86	0,0338
95	0,5526	96	0,1396
105	0,7342	106	0,3326
115	0,8539	116	0,55348
125	0,9232	126	0,7344
135	0,960605	136	0,85381
145	0,98004	146	0,92310
155	0,98995	156	0,96053
165	0,99495	166	0,984914
175	0,99747	176	0,992407
185	0,998734	186	0,996191
195	0,999367	196	0,998092
205	0,999684	206	0,999045
17	0,00	18	0,00
27	0,00	28	0,00
37	0,00	38	0,00
47	0,00	48	0,00
57	0,00	58	0,00
67	0,00	68	0,00
77	0,00000021	78	0,00
87	0,0001037	88	0,00
97	0,003803	98	0,00000384
107	0,03498	108	0,00012287
117	0,14116	118	0,003971
127	0,33380	128	0,03551
137	0,55375	138	0,14180
147	0,73441	148	0,33412
157	0,85375	158	0,55387
167	0,92299	168	0,73420
177	0,96072	178	0,85439
187	0,98015	188	0,92358
197	0,98996	198	0,96082
207	0,99497	208	0,98016
19	0,00	110	0,00
29	0,00	210	0,00
39	0,00	310	0,00
49	0,00	410	0,00
59	0,00	510	0,00
69	0,00	610	0,00
79	0,00	710	0,00
89	0,00	810	0,00
99	0,00	910	0,00
109	0,00	1010	0,00
119	0,00000047	1110	0,00
129	0,0001262	1210	0,00
139	0,004039	1310	$4{,}9 \cdot 10^{-7}$
149	0,03569	1410	0,0001288
159	0,14202	1510	0,00406
169	0,33410	1610	0,035726
179	0,55517	1710	0,14268
189	0,73575	1810	0,33590
199	0,85469	1910	0,55585
209	0,923619	2010	0,73590

Die beiden Fig. 1 und 2 geben einen Überblick über die Verteilung der Frauen in den Stuhlreihen.

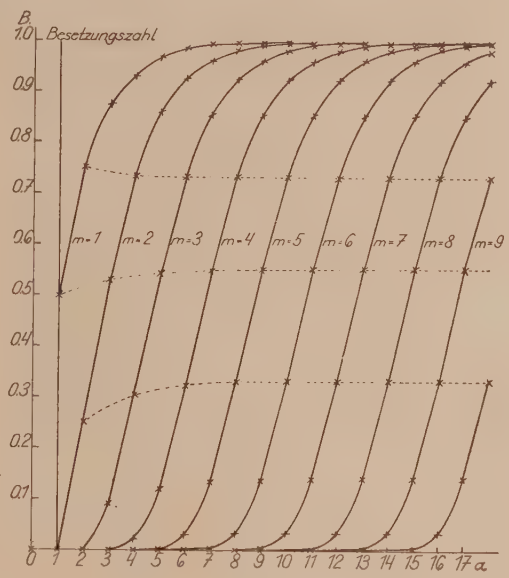


Fig. 1

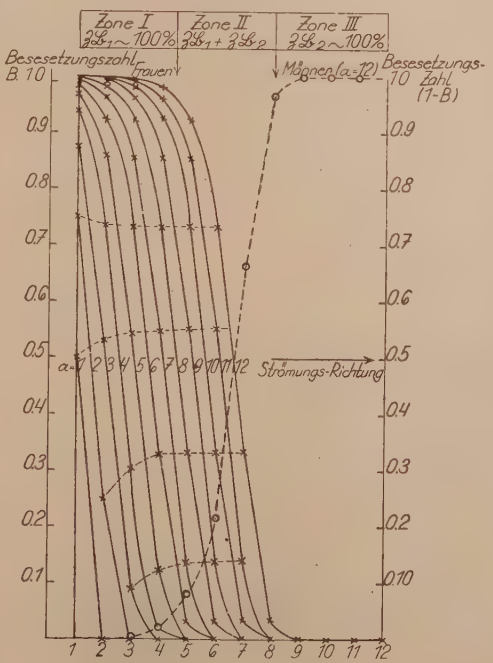


Fig. 2

In beiden Figuren sind auf der Ordinate die Besetzungszahlen B aufgetragen, die Abszisse gibt in der Fig. 1 die Nummer des Elementaraktes a und die Fig. 2 die Nummer der Stuhlreihe an.

Aus der Fig. 1 können wir also entnehmen, wie groß die Besetzungszahl für jede Stuhlreihe nach dem a-ten Akt ist, denn jede der S-förmigen Kurven bezieht sich auf eine bestimmte Stuhlreihe, deren Nummer (m) im Kurvenbild angegeben ist. Sie zeigt, wie sich jede Stuhlreihe mit wachsendem a-Wert mit Frauen anfüllt. Schon von der fünften Stuhlreihe an sind die Kurven untereinander kaum verschieden: jede folgende ist gegenüber der vorhergehenden Kurve ziemlich genau 2 Elementarakte nach rechts verschoben, d. h. der $a + 2$ Elementarakt erzeugt auf der m-ten Stuhlreihe dieselbe Besetzungszahl wie der a-te Elementarakt auf der m-1-ten Stuhlreihe.

Die Fig. 2 gibt unmittelbar die räumliche Verteilung der Frauen an, wenn $m = 12$ Stuhlreihen von Frauen und Männern besetzt sind, d. h. wenn sich $a = 12$ Elementarakte abgespielt haben.

Für diesen Zustand ist auch die räumliche Verteilung der Männer angegeben (gestrichelte Kurve). Sie ergibt sich — gemäß der Spielregel — ohne weiteres aus der Differenz $(1—B)$. Man erkennt jetzt deutlich, daß die ersten 3 bis 4 Stuhlreihen ganz überwiegend von Frauen und die 4 letzten ($m = 9$ bis $m = 12$) fast ausschließlich von Männern besetzt sind. Dazwischen liegt eine fast ebenso breite Mischzone.

Selbstverständlich kann man für jeden früheren Zeitpunkt die zugehörige Verteilung auch angeben. Die betreffenden Kurven sind ebenfalls — allerdings nur für die räumliche Verteilung der Frauen — in der Figur eingezeichnet und entsprechend beziffert.

Sie lassen erkennen, daß etwa von der fünften Kurve an jede weitere aus der vorhergehenden annähernd durch Verschiebung um eine Reihe nach rechts hervorgeht, d. h. der Abschluß von 2 Elementarakten hat ungefähr dieselbe Wirkung, wie wenn alle Frauen um eine Reihe weiter nach vorn rücken würden, wobei die erste Reihe wieder gefüllt wird.

Wir glauben daraus schließen zu können, daß die Breite der Mischzone einem konstanten Wert zustreben muß, der unabhängig von der Zahl der eingetretenen Personenreihen ist. Es wächst dabei nur die Tiefenausdehnung der beiden äußeren Zonen, die fast nur von Frauen bzw. fast nur von Männern besetzt sind.

Es könnten noch einige andere Einzelheiten aus dieser Modellbetrachtung diskutiert werden, es erscheint uns aber nützlicher, auf diese erst dann näher einzugehen, wenn ähnliche Modellbetrachtungen mit anderen Spielregeln durchgerechnet und graphisch dargestellt worden sind. Als neue Variationen kommen in Frage:

a) eine ungleichmäßige Zusammensetzung der Personen, z. B. $z = {}^1/_4$ bzw. ${}^3/_4$ (d. h. ${}^1/_4$ Frauen und ${}^3/_4$ Männer bzw. ${}^3/_4$ Frauen und ${}^1/_4$ Männer),

b) in jeder Stuhlreihe stehen doppelt soviel Stühle wie Personen in einer Personenreihe, oder nur ${}^1/_2$ soviel Stühle,

c) in jeder Stuhlreihe befindet sich ein bestimmter Bruchteil von Stühlen, der nicht besetzt werden darf,

d) schließlich müssen Gleichgewichtsbetrachtungen eingeführt werden, die voraussichtlich dazu führen, daß sich nicht mehr eine Mischzone von konstanter Breite ausbildet, sondern mit wachsender Versuchsdauer eine zunehmende Zwischenzone, die wesentlich spärlicher von Frauen und Männern besetzt ist als die beiden Randzonen, die einen diffusen Charakter annehmen.

Ob noch weitere Annäherungen an die Wirklichkeit den Aufwand lohnen, ist noch nicht abzusehen. Jedenfalls haben wir damit den Weg angedeutet, der, wenn er zu keiner befriedigenden Lösung des Problems führen sollte, so doch eine gewisse Einsicht in das Spiel der Erscheinungen zu bringen verspricht, die einer sinnvollen Charakterisierung der wirklichen Verhältnisse von Nutzen sein wird.

Der Übergang zu den Reaktionen vom Typ $\mathfrak{AR} + \mathfrak{B} = \mathfrak{BR} + \mathfrak{A}$ wird sehr wahrscheinlich auch in das Gebiet der periodischen Fällungen hineinführen.

Zusammenfassung.

Es wird auf den inneren Zusammenhang zwischen der Kapillaranalyse, der Adsorptionsanalyse und dem „Zaunkönigphänomen“ hingewiesen. In allen drei Fällen handelt es sich um ortsgebundene Konkurrenzreaktionen in einem Diffusions- bzw. Strömungsfeld.

Für die ortsgebundene Konkurrenzreaktion vom Typ $\mathfrak{Z} + (\mathfrak{B}_1 + \mathfrak{B}_2)$, die sich in einem Strömungsfeld abspielt, wird ein Modell auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen mathematisch behandelt. Mit Hilfe von Rekursionsformeln wird der Verlauf des Modellversuches exakt berechnet, graphisch dargestellt und in großen Zügen diskutiert. Die weitere Annäherung an die Wirklichkeit kann nur schrittweise fortgesetzt werden.

Über ein Tropfen-Phänomen.

Von W. Riedel (Dresden). (Eingegangen am 26. Februar 1938.)

(Aus dem Institut für Straßenbau an der Technischen Hochschule in Dresden.)

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß ein Tropfen einer Flüssigkeit, auf eine Flüssigkeitsoberfläche gebracht, auf dieser eine mehr oder weniger lange Zeit dahingleitet, bevor eine Vereinigung der beiden Flüssigkeiten eintritt. Ähnlich wie beim Leidenfrost-Phänomen ist die Ursache für dieses Verhalten eine dünne Dampf- oder Luftschicht zwischen den beiden Flüssigkeitsoberflächen, die eine direkte Berührung und ein Ineinanderfließen verhindert. Bei Bestimmungen der Oberflächenspannung von Na-Oleat-Lösungen nach der Tropfenzählmethode wurde festgestellt, daß diese Erscheinung der gleitenden Tropfen im allgemeinen nur dann auftritt, wenn die Entfernung zwischen Abtropffläche und darunter befindlicher Flüssigkeitsoberfläche eine bestimmte Größe nicht übersteigt, was darauf schließen läßt, daß für das Zustandekommen dieses Phänomens eine bestimmte Fallgeschwindigkeit bzw. Wucht des auffallenden Tropfens oder eine bestimmte Form des pendelnden Tropfens oder beides zusammen erforderlich ist. Es ist wohl verständlich, daß die Fallgeschwindigkeit nur einen Höchstwert annehmen darf, weil bei größerer Geschwindigkeit die dünne Trennschicht durchbrochen wird, was dann natürlich zur direkten Berührung der beiden Flüssigkeiten führen muß. Doch zwischen dieser erwähnten Höchstgeschwindigkeit und derjenigen, die zum Durchbruch der trennenden Luftschicht führt, liegt noch eine Fallgeschwindigkeit, die eine sehr interessante und m. W. noch nicht beschriebene Erscheinung zeigt, auf die im folgenden näher eingegangen sei; sie wurde bei oben erwähnten Untersuchungen der Na-Oleat-Lösungen beobachtet.

Durch die herabfallenden Tropfen bildeten sich ab und zu in der darunter befindlichen Lösung eigentümliche Blasen etwa von der Größe der Tropfen, die langsam in der Flüssigkeit untersanken, dann ebenso langsam wieder an die Oberfläche emporstiegen und sich unter der Oberfläche eine Zeitlang hielten, um darauf scheinbar spurlos zu verschwinden. Diese Gebilde hatten das Aussehen von Luftblasen; Luftblasen jedoch, die auch auftraten, stiegen nach ihrem Untersinken viel schneller empor und blieben nie unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche hängen, sondern traten sofort nach oben unter Bildung der bekannten Seifenschaumblasen. Wurde in eine der beschriebenen Blasen, solange sie sich noch unterhalb der Oberfläche befand, mit einem spitzen Gegenstand gestochen, dann trat eine grundlegende Änderung des ganzen Gebildes ein: Die Blase verschwand, und es stiegen einige sehr kleine Luftbläschen rasch empor, deren Gesamtvolumen aber keineswegs dem der ursprünglichen Blase entsprach, es war viel geringer. Eine Bedingung für das Zustandekommen dieser Erscheinung wurde bereits erwähnt, nämlich eine ganz bestimmte Fallgeschwindigkeit des Tropfens. Zur Erklärung des Phänomens diene beifolgende Skizze.

Wenn der herabfallende Tropfen auf die Oberfläche der Flüssigkeit auftrifft, so wird für den Fall des gleitenden Tropfens die Oberfläche so verändert, wie es Fig. 1 schematisch wiedergibt.

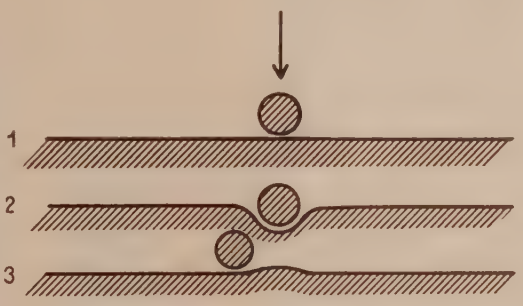


Fig. 1

Sie wird wie ein Gummiblatt eingedrückt und schnellt im nächsten Augenblick infolge ihrer Oberflächenspannung wieder zurück, was in einem geeigneten Glasgefäß gut zu beobachten ist. Der Tropfen wird dabei, wenn eine trennende Luftschicht vorhanden ist, zurückgeworfen und bewegt sich von der Auftropfstelle weg, weil diese sich infolge einer elastischen Schwingung für einen Moment erhöht. Der Tropfen konnte sich mit der Flüssigkeitsmenge nicht vereinigen, weil die adsorbierte Lufthülle eine direkte Berührung nicht zustande kommen ließ.

Der zweite Fall der oben beschriebenen eigentümlichen Blasenbildung erklärt sich ganz ähnlich: Wie im ersten Fall wird durch den auffallenden Tropfen die Oberfläche wieder eingedrückt (vgl. Fig. 2); ebenso tritt eine direkte Berührung der beiden Flüssigkeitsoberflächen infolge der den

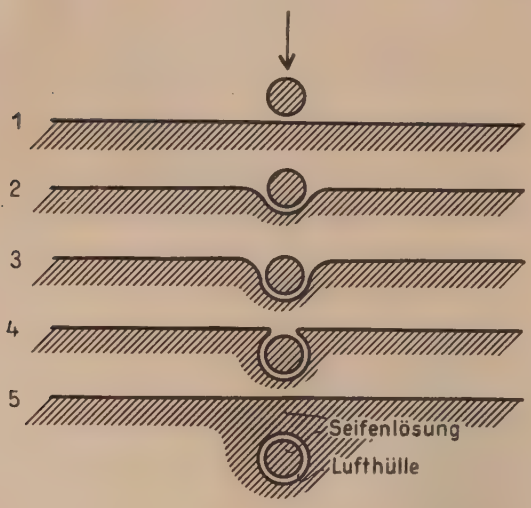


Fig. 2

Tropfen umgebenden Lufthülle nicht ein. Aber der Tropfen deformiert, weil er mit größerer Geschwindigkeit aufgefallen ist, die Flüssigkeitsoberfläche so weit, d. h. er dringt so tief in die Lösung ein, daß die Flüssigkeit sich über ihm wieder schließt und er wegen seiner Wucht in der ihn bzw. seine adsorbierte Lufthülle umgebenden Lösung untersinkt. Die beiden entgegenwirkenden Kräfte: Fallgeschwindigkeit des Tropfens und Auftrieb der Luft bedingen, daß das ganze Gebilde verhältnismäßig langsam untersinkt, während das auffallend langsame Aufsteigen seine Ursache in der Zusammenwirkung der einander entgegen gerichteten Schwerkraft der in der Lufthülle befindlichen Flüssigkeit und dem Auftrieb der Luft hat. Wird die Lufthülle mit einem Gegenstand durchbrochen, dann kann eine Vereinigung der Flüssigkeiten sofort eintreten, das System wird zerstört und die Luft steigt rasch in Bläschen nach oben.

Die Dicke der Lufthülle läßt sich leicht berechnen bzw. experimentell bestimmen unter der Voraussetzung, daß die Luft ganz gleichmäßig um den Tropfen verteilt ist, daß der Tropfen Kugelgestalt hat und daß der herabfallende Tropfen tatsächlich ganz in die Flüssigkeit eindringt, nicht etwa nur ein Teil desselben. Nur dann läßt sich die Tropfengröße ohne komplizierte Hilfsmittel durch Wägen messen. Die Luft wird nach Zerstören der Blase durch einen Trichter, an den eine feine Kapillare angeschmolzen ist, aufgefangen und als Schaumblase in die Kapillare gedrückt; aus der Länge des Luftfadens und dem Durchmesser der Kapillare ergibt sich das Volumen der Luft. Daraus und aus dem Tropfendurchmesser wird die Dicke der beobachteten Lufthülle errechnet. Vier in dieser Richtung durchgeführte Versuche hatten folgendes Ergebnis:

	Luftvolumen ccm	Tropfenvolumen ccm	Dicke der Lufthülle cm
1.	0,00026	0,05079	0,0004
2.	0,00056	0,05079	0,0008
3.	0,00042	0,05079	0,0006
4.	0,00026	0,05079	0,0004

Eine genaue Übereinstimmung der Werte war natürlich nicht zu erwarten, in der Größenordnung ist sie befriedigend.

Die hier verwendete Seifenlösung (etwa $^1/_2$proz.) hatte eine geringe Oberflächenspannung, und diese ist es, die ein Zustandekommen des beschriebenen Phänomens begünstigt, denn bei einer Flüssigkeit mit größerer Oberflächenspannung wird ein fallender Tropfen die Oberfläche nicht derartig deformieren können, wie es hierzu erforderlich ist. So konnte auch die Erscheinung nie bei Wasser beobachtet werden, wohl aber bei den verschiedensten Seifenlösungen.

Zusammenfassung.

Ein Sonderfall der bekannten Erscheinung des auf einer Flüssigkeit gleitenden Tropfens wird beschrieben: Unter bestimmten Bedingungen dringt ein herabfallender Tropfen mit einer ihn umgebenden Lufthülle in die Flüssigkeit soweit ein, daß sich diese über ihm wieder schließt, daß sich also ein System ausbildet, bei dem ein von einer Lufthülle eingeschlossener Flüssigkeitstropfen von einer Flüssigkeit umgeben ist. Die Dicke der Lufthülle wurde bestimmt.

Entmischung von Emulsionen.

Von D. F. Cheesman und A. King (London).

(Eingegangen am 26. Februar 1938.)

Einleitung:

Bis auf die neue Arbeit von Lederer[1]) ist kein Versuch gemacht worden, einen befriedigenden mathematischen Ausdruck für die Entmischung von Emulsionen zu finden. Die Schwierigkeiten, die sich der experimentellen Nachprüfung eines solchen Ausdrucks entgegenstellen, sind es, die bisher die Festsetzung einer Norm für die Stabilität von Emulsionen verhindert haben. Es handelt sich dabei in der Hauptsache um den strittigen Zustand des Aufrahmens und um die Schwierigkeiten überhaupt, die die meisten Arten von Emulsionen bei physikalischen Messungen bieten.

Lederer nahm an, daß die Entmischung einer Menge dV der inneren Phase in der Zeit dt abhängig ist von der Zeit t, die seit der Emulgierung verflossen ist, und vom Volumen $(1—V)$ der unveränderten emulgierten inneren Phase. Die erhaltene Beziehung zeigte einfache Proportionalität. Weiter hing dV von der Strecke ab, die die Teilchen zurücklegen mußten, um die Trennungsschicht zu erreichen. Für ein zylindrisches Gefäß würde dieser Wert als Höhendifferenz proportional V sein. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ergab sich nun als proportional einer Potenz der Höhe zwischen 0 und 1, die für ein zylindrisches Gefäß mit 0,5 angenommen werden konnte. Der eingehende Fehler betrug maximal 3 Proz. So bekam die Gleichung die Form

$$\frac{dV}{dt} = k\,(1—V)\cdot V^{0,5}.$$

Der Koeffizient k zeigte Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren wie Größe des Gefäßes, chemische Natur der beiden Flüssigkeiten, Größe und Ladung der Teilchen und schließlich von der gewählten Zeiteinheit. Integration der Gleichung ergibt

$$kt = \frac{1+\sqrt{V}}{1—\sqrt{V}}.$$

Lederer fand, daß eine Emulsion von Petroleum in handelsüblichem Igepon A (dem Natriumsalz des Ölsäurederivats von Betahydroxy-äthyl-sulfonsäure) sich in guter Übereinstimmung mit seiner Gleichung entmischte, und zwar innerhalb eines Gebietes, das zwischen 25 Proz. und 75 Proz. — für die Entmischung der inneren Phase — lag. Er nahm nun an, daß die Zeit τ, in der sich die Hälfte des Volums der dispersen Phase entmischt, ein brauchbares Maß für die Stabilität darstellen würde. Allerdings gab er zu, daß die Freundlich'sche Gleichung[2]) für die Elektrolytkoagulation von Kolloidteilchen:

$$V = \int \omega^2 \cdot e^{-\omega^2} \cdot d\omega \qquad (\omega = k\sqrt{t})$$

eine exaktere Beziehung darstellen würde als seine eigene.

Seine experimentelle Nachprüfung erschien jedoch in folgender Hinsicht unzulänglich: Erstens wurden handelsübliche (technische) Materialien verwandt, deren Verunreinigungen eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wohl in Frage stellen könnten. Zweitens wurde nur ein neutrales System untersucht.

Während einer Untersuchung über Verteilungskoeffizienten von Elektrolyten zwischen Amylalkohol und Wasser — in Verbindung mit seiner Arbeit über die Hydratation starker Elektrolyte — wurde J. N. Sugden[3]) durch die Bildung von Emulsionen beiderlei Art sehr behindert. Der Elektrolyt schien als Emulgator zu wirken und der einzige Faktor, der den Typus bestimmte, war die angewandte Schüttelmethode. Die Emulsion von Wasser in „öliger Phase" war die bei weitem stabilere von beiden, wenn auch ihre Herstellung schwieriger war. Diese Emulsionen erwiesen sich als sehr brauchbar für die Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten, die für solche Systeme maßgebend sind, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Amylalkohol wie auch Elektrolyt standen in chemischer Reinheit zur Verfügung.

2. Der Meniskus zwischen Emulsion und abgeschiedener (demulgierter) Phase ist während der gesamten Entmischungsperiode außerordentlich scharf.

3. Die Stabilität kann durch Wechseln des Elektrolyten oder Änderung der Konzentration über einen weiten Bereich variiert werden.

4. Die Apparatur läßt sich nach dem Gebrauch leicht reinigen.

Experimentelles:

1. Herstellung der Emulsionen.

50 ccm Amylalkohol und 50 ccm Elektrolytlösung wurden in eine 200 ccm-Glasstopfenflasche gebracht. Diese wurde dann zwischen den Handflächen kurzen Schüttelbewegungen in Richtung

[1]) Lederer, Kolloid-Z. **71**, 61 (1935).

[2]) H. Freundlich, Kolloid-Z. **23**, 163 (1918).

[3]) J. N. Sugden, J. chem. Soc. **1926**, 174.

ihrer Längsachse unterworfen. Nach 10 Sekunden wurde — ohne Pause — das Schütteln für weitere 10 Sekunden in senkrechter Richtung und schließlich beliebig fortgesetzt. Auf diese Weise wurde die Emulsion von Wasser in Amylalkohol hergestellt.

2. Messung der Entmischungsgeschwindigkeit.

Die Messungen wurden im Thermostaten vorgenommen. Dieser bestand aus einem Wasserkasten mit einem Drahtgestell, das enge, graduierte Eudiometerrohre in senkrechter Stellung festhielt. Hinter diesen angebrachte Spiegel verhinderten Parallaxenfehler beim Ablesen. Die Flasche, die die Emulsionskomponenten enthielt, wie auch das Rohr, in dem die Messung vorgenommen werden sollte, wurden erst im Thermostaten auf die Meßtemperatur (25° C) gebracht. Dann wurde die Flasche herausgenommen, rasch abgetrocknet und ihr Inhalt emulgiert. Mit möglichst geringem Zeitverlust wurde das graduierte Gefäß bis zum Teilstrich bei 40 ccm gefüllt. Wenn sich 0,5 ccm der inneren Phase abgetrennt hatten, wurde eine Stoppuhr in Betrieb gesetzt. Jeweils nach Demulgierung von 0,5 oder 1,0 ccm — je nach der Stabilität der Emulsion — wurde die Zeit notiert.

Folgende Vorsichtsmaßregeln wurden getroffen:

a) Die Anwendung von Spiegeln gestattete im allgemeinen eine Ablesungsgenauigkeit von $\pm$ 2 Proz.

b) Alle Bestimmungen wurden bei 25° C gemacht.

c) Sämtliche Glasapparaturen wurden nach Gebrauch ausgedampft, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

d) Die Heiz- und Rührvorrichtungen im Thermostaten wurden während der Entmischung der weniger stabilen Emulsionen außer Betrieb gesetzt, so daß die Stabilität nicht durch Erschütterungen von außen her beeinflußt wurde.

Ergebnisse.

Zu den Vergleichswerten werden in Fig. 1 Kurven gezeigt, die verschiedenen Werten von x in der allgemeinen Gleichung:

$$\frac{dV}{dt} = k(1-V)V^x$$

entsprechen.

Die für x eingesetzten Werte waren: 0; 0,333; 0,5 (wie in der Lederer-Formel) und 1,0. Das Volumen ist in dieser und allen folgenden Darstellungen als Bruchteil des Gesamtvolumens der inneren Phase eingesetzt.

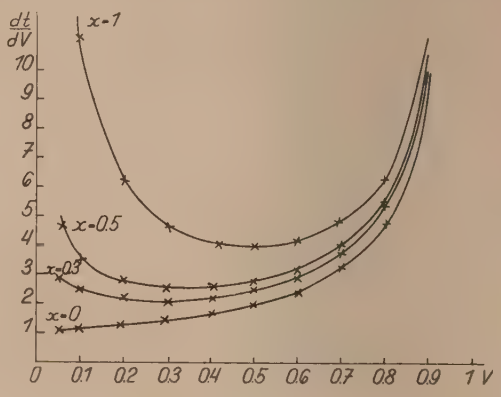


Fig. 1

1. Neutrale Emulsionen.

Unsere ersten Untersuchungen betrafen neutrale Emulsionen, d. h. solche, die aus gleichen Volumina Amylalkohol und Alkalihalogenidlösung bestanden. Die weiter unten gezeigten Kurven wurden mit 0,1 n Kaliumchloridlösung erhalten

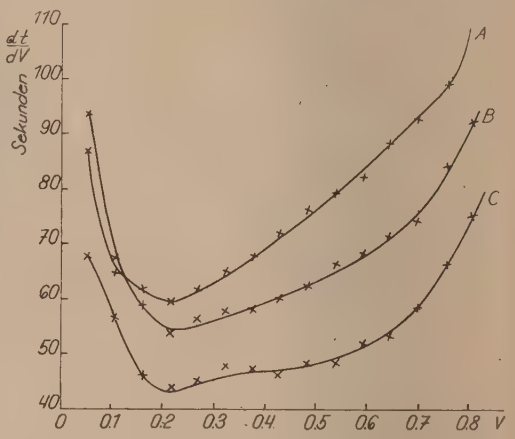


Fig. 2

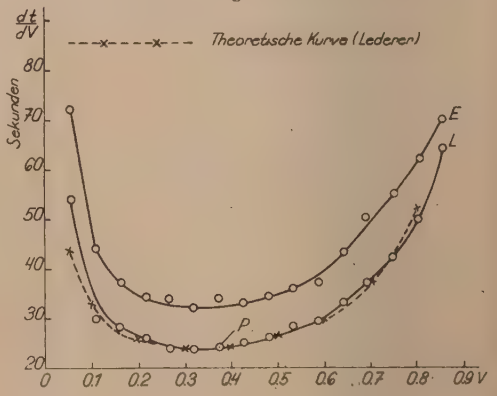


Fig. 3

(Fig. 2 und 3). Die obere Kurve (A) ergab sich nach der ersten Emulgierung, die Kurve (B) nach der zweiten und so fort. In der Kurve (L) wurde die Konstante k der Lederer-Formel für den Punkt P errechnet. Die diesem Wert entsprechende theoretische Kurve ist darüber aufgetragen. Die Übereinstimmung der beiden Kurven ist bemerkenswert.

Die stabileren Emulsionen, die als innere Phase Kaliumjodid enthielten, ergaben Kurven, die sowohl untereinander sich sehr unterschieden als auch von der „idealen" Kurve nach Lederer ganz erheblich abwichen. Fig. 4 zeigt diejenige für eine Emulsion von beachtlicher Stabilität, die mit einer 0,05 n Kaliumjodidlösung hergestellt wurde. Die Komponenten blieben drei Wochen miteinander in Berührung und wurden verschiedene Male emulgiert. Diese Kurve nähert sich einer Geraden und zeigt kein Minimum wie die Lederer'sche Kurve. Die untere Kurve (B) zeigt die Entmischung derselben Emulsion fünf Tage später. Die Form ist nicht verändert, wenn auch die Stabilität etwas geringer ist.

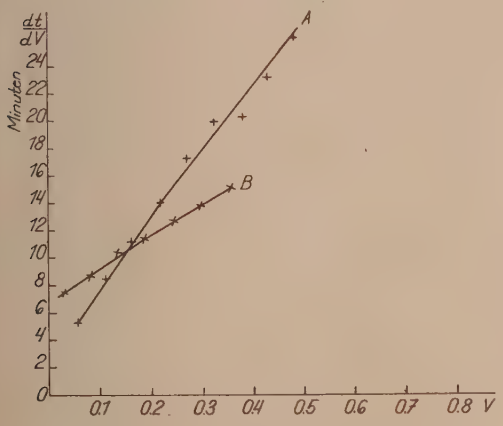


Fig. 4

Die Systeme mit einer konzentrierteren Jodkaliumlösung als innerer Phase zeigen wieder geringere Stabilität und mehr Übereinstimmung mit Lederer's Regel. Weiter unten ist eine Reihe von Kurven für eine 0,5 n Jodkaliumemulsion wiedergegeben. Sie ändern ihre Form bei wiederholtem Entmischen nicht wesentlich, dafür zeigt die Stabilität Neigung, zu wachsen. Ihr Verhalten ist also dem der Kaliumchloridemulsionen gerade entgegengesetzt. Über eine der experimentell ermittelten Kurven ist eine Lederer-Kurve projiziert und beide zeigen gute Übereinstimmung (Fig. 5).

Noch mehr Jodkalium enthaltende Systeme sind sehr instabil und gehorchen bei ihrer Entmischung, soweit diese gemessen werden konnte, ziemlich genau der Lederer'schen Regel.

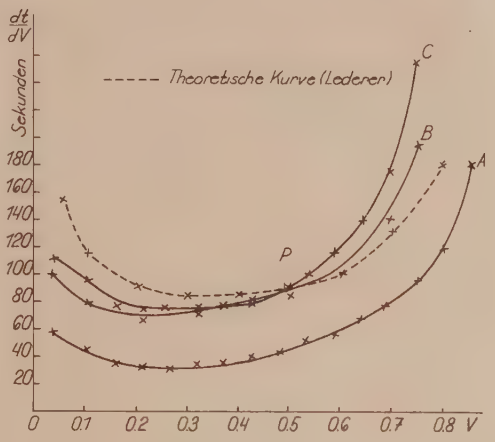


Fig. 5

2. Alkalische Emulsionen.

Der unmittelbare Effekt bei der Zugabe einer geringen Menge Alkali zu einer neutralen Emulsion ist das Auftreten eines Maximums im Anfangsteil der Entmischungskurve und weiterhin eine starke Abnahme der Stabilität der Emulsion. Je mehr das p_H des Systems ansteigt, um so unschärfer wird das Maximum, während die Stabilität weiter abnimmt, bis schließlich die Lederer-Kurve wieder erscheint. Fig. 6 bringt ein Kurvenpaar einer Emulsion aus Amylalkohol und 0,5 n Jodkaliumlösung vor und nach Zugabe von 0,3 ccm 1,4 n Natriumhydroxyd-Lösung. In Fig. 7 demonstriert eine Reihe von Kurven den Einfluß stufenweiser Zugabe von Alkali zu einer 0,05 n Jodkaliumemulsion. In allen Fällen wurde das Verhältnis der Phasenvolumina durch Zusatz gleicher

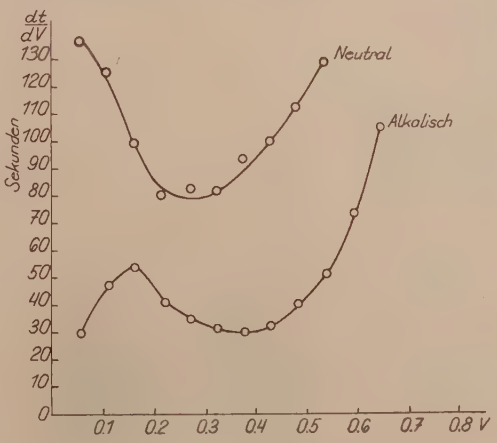


Fig. 6

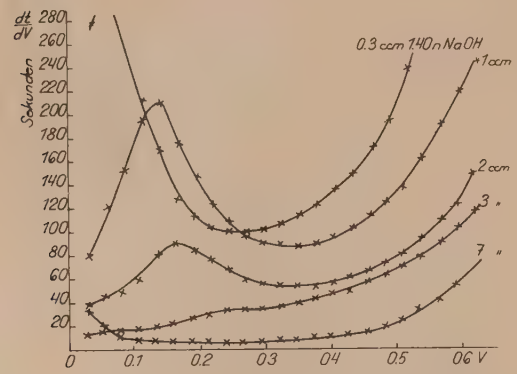


Fig. 7

Volumteile Amylalkohol und Natriumhydroxyd-Lösung aufrechterhalten.

3. Saure Emulsionen.

Mit der gleichen Technik wurde die Wirkung eines Säurezusatzes untersucht. Zu einer 0,05 n Jodkaliumemulsion wurden geringe Mengen 0,1 n Salzsäure gegeben. In den erhaltenen Kurven trat das für die Lederer-Kurve typische Minimum selbst bei der niedrigsten Stabilität nicht auf. In fast allen Fällen fehlte der absteigende Anfangsast der Kurve vollständig. Ihr Verlauf näherte sich über den größten Teil ihrer Länge einer Geraden, ihre Neigung wurde mit steigendem Säuregehalt immer geringer, bis die Entmischungskurven schließlich als Gerade der V-Achse fast über ihre ganze Länge parallel liefen (Fig. 8).

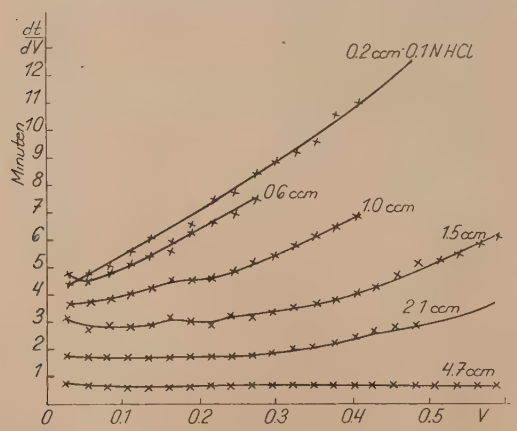


Fig. 8

Diskussion.

Wenn auch die obigen, voneinander abweichenden Ergebnisse zur Aufstellung einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit des Demulgierungsvorganges nicht brauchbar sind, wird doch wenigstens klar, daß die Formulierung eines solchen Gesetzes unmöglich ist, solange nicht mehr und genauere Untersuchungsergebnisse zur Verfügung stehen.

Der auffallendste Zug an unseren Beobachtungen ist die fortgesetzte Änderung der Stabilität bei aufeinanderfolgenden Emulgierungen, bei denen jedoch an der Zusammensetzung der Emulsionen nichts geändert wurde. Für diese Erscheinung sind zwei Erklärungen möglich:

a) Es ist denkbar, daß die gegenseitige Mischung von Alkohol und Wasser und die Verteilung des Elektrolyten in den Phasen zu Anfang noch unvollständig ist. Die Änderung der Stabilität würde dann dem allmählichen Fortschreiten dieser Vorgänge entsprechen.

b) Es könnte auch sein, daß aus den Wandungen des Glasgefäßes fortwährend Alkali in das System eintritt und daß die Stabilität der Emulsion durch das fortlaufende Anwachsen des p_H-Wertes sehr stark beeinflußt wird.

Die erste Annahme ließ sich nicht aufrechterhalten. Aus einer typischen Emulsion wurden Proben der öligen Phase mit Silbernitrat titriert, dabei konnten keinerlei Änderungen der Chlorionenkonzentration nach der ersten Emulgierung festgestellt werden. Auch das Verhältnis der Phasenvolumina erwies sich als konstant.

Die größere Wahrscheinlichkeit lag also bei der zweiten Annahme, die auch durch die folgenden Beweise gestützt wird:

a) Bestimmte Emulsionen, die drei Monate lang im gleichen Gefäß belassen und dabei hin und wieder neu emulgiert wurden, ergaben mit „Universal-Indikator" deutlich alkalische Reaktion.

b) Eine 0,5 n Jodkalium-Emulsion, die zu verschiedenen Stabilitätsmessungen benützt worden war, lieferte schließlich eine Kurve, die am Anfang den ausgeprägten Anstieg zeigte, der für alkalische Emulsionen typisch ist (vgl. Fig. 6 und 7.)

Ob eine Beziehung zwischen dem p_H dieser Systeme und ihrer Stabilität besteht, soll in unserer Arbeit über die Beziehungen zwischen Elektrolytkonzentration und Stabilität mit untersucht werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde an Hand von Emulsionen aus Amylalkohol und Elektrolytlösungen die An-

wendbarkeit der Lederer-Formel auf die Entmischung von Emulsionen über einen weiten p_H-Bereich geprüft.

2. Einige neutrale und alkalische Emulsionen von geringerer Stabilität stimmen zwar bei der Entmischung mit Lederer's Formel überein, aber die Demulgierung der stabileren Systeme desselben Typs und aller sauren Emulsionen ist mit ihr unvereinbar.

3. Ein Einfluß der Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration auf die Art der Entmischung wurde deutlich festgestellt.

Über ein durch Zerreiben von Ferro- und Ferrisalz entstandenes Gel.

Von Tominosuke Katsurai. (Eingegangen am 9. Februar 1938.)

(Aus The Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo.)

Über die Entstehung eines Gels durch Zerreiben von Ferrosulfat und Ferrichlorid scheint noch nichts mitgeteilt worden zu sein.

Wir nehmen $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ im Gewichtsverhältnis ca. 1:2 und zerreiben diese Salze in einem Achatmörser. Mit der Fortsetzung des Zerreibens ändert sich die Mischung allmählich und nach ca. einer halben Stunde findet die Bildung eines dunklen und zähen Gels statt.

Wir setzen eine das Gel enthaltende Küvette zwischen die Pole des Lange-Elektromagneten. Durch Einschaltung des Stroms beobachten wir das Herabsinken der oberen Fläche des Gels. Daraus entnehmen wir, daß das Gel ferromagnetisch ist[1]).

Das Gel ist leicht löslich in Wasser. Die Lösung zeigt die Reaktionen von Fe'' und Fe''', kann also als Ferro-Ferri-Gel bezeichnet werden. Durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird das Gel fest. Durch Zermahlen wird es wieder zähflüssig. Im Mikroskop lassen sich Partikel im Gel beobachten.

Durch Autoklavbehandlung des Gels bei 180° (Erhitzungsdauer = 0, d. h. das Erhitzen wurde unterbrochen, sobald 180° erhalten war) erhalten wir einen bräunlichen schwammigen Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser beinahe weiß wird. Dieser weiße Niederschlag wird allmählich wieder zu einem bräunlichen bei Stehenlassen über einen Tag[2]).

Beim Zerreiben des Einzelsalzes $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und des Einzelsalzes $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ findet keine Gelbildung statt. Es ist nicht gelungen, durch Zermahlen von $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und $Fe_2(SO_4)_3$ mit $CoCl_2$ und $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ ein Gel herzustellen.

Zusammenfassung.

Durch Zerreiben eines Gemisches der festen Salze $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ im Gewichtsverhältnis 1:2 entsteht ein Gel, das ferromagnetisch und in Wasser leicht löslich ist.

[1]) Über die Versuchsanordnung vgl. T. Katsurai, Kolloid-Z. **82**, 172 (1938).

[2]) Kolloid-Z. **80**, 291 (1937).

Über den Einfluß oberflächenaktiver Anionen und Kationen auf Halogensilbersole und photographische Emulsionen. II.

Die Messung der Aufnahme von oberflächenaktiven Alkyl-Pyridiniumkationen durch Jodsilber.

Von A. Lottermoser und R. Steudel.

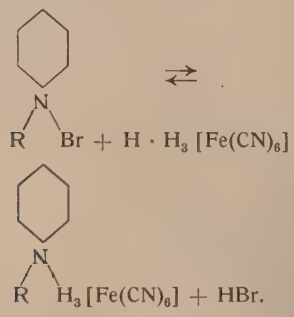
Im ersten Teil dieser Arbeit[40]) wurden die qualitativen Verhältnisse bei Anwesenheit von oberflächenaktiven Anionen und Kationen in Halogensilbersolen beschrieben. Im folgenden sollen die Messungsergebnisse der Aufnahme von oberflächenaktiven Alkyl-Pyridiniumkationen durch Jodsilber mitgeteilt werden.

Jodsilber wurde genommen, da es das am wenigsten lösliche Halogensilber ist und damit die beständigsten Sole liefert, und außerdem, wenigstens bei J'-Überschuß, lichtunempfindlich ist. Man kann daher bei normalem Tageslicht arbeiten.

[40]) A. Lottermoser und R. Steudel, Kolloid-Z. **82**, 319 (1938).

a) Quantitative Bestimmung von Alkyl-Pyridinium-Salzen.

Versetzt man die schwefelsaure Lösung eines Alkyl - Pyridinium - Salzes mit überschüssiger Ferrozyankaliumlösung, so gelingt es, den Alkyl-Pyridiniumrest quantitativ abzuscheiden. In schwefelsaurer Lösung liegt die freie Ferrozyanwasserstoffsäure vor:



Diese Reaktion ist vom Analytischen Laboratorium der Böhme-Fettchemie G.m.b.H. in Chemnitz aufgefunden und zur quantitativen Bestimmung von Alkyl-Pyridinium-Salzen eingeführt worden. Die Vorschrift zur Ausführung der Bestimmung lautet:

Ca. 0,5 g des zu untersuchenden Alkyl-Pyridiniumsalzes werden in einem Fettkolben eingewogen und in ca. 50 ccm Wasser, eventuell unter gelindem Erwärmen, gelöst. Unterdessen gibt man aus einer Bürette 25 ccm n/20 Ferrozyankaliumlösung in einen 250 ccm Maßkolben, setzt 40 ccm 20proz. Schwefelsäure und die Alkyl-Pyridiniumsalzlösung aus dem Fettkolben zu. Hierbei bildet sich ein gut ausflockender Niederschlag. Nun wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Nach kurzem Absitzenlassen des Niederschlages wird dieser durch ein Faltenfilter abfiltriert, von dem Filtrat 100 ccm in einen 500 ccm Erlenmeyer übergeführt, mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt und mit 3 Tropfen 1proz. Diphenylaminlösung in konzentrierter Schwefelsäure indiziert. Die nicht verbrauchten Kubikzentimeter Ferrozyankalium werden mit n/20 Kaliumpermanganat zurücktitriert. Der Umschlag verläuft von kräftig Gelbgrün nach Flaschengrün, kommt auf den Tropfen genau und ist auch bei künstlichem Licht gut zu sehen.

Nicht so scharf wie bei Alkyl-Pyridiniumsulfaten verläuft der Umschlag bei Bromiden. Hierbei wird in der Weise verfahren, daß der Indikator kurz vor Beendigung der Titration zugesetzt wird, die daran zu erkennen ist, daß das einfallende Permanganat gelblich-braune Schlieren zeigt, die aber wieder verschwinden. Dann wird Indikator zugesetzt, und man erhält auf diese Weise einen scharfen Umschlag. Ist übertitriert worden, so kann der Überschuß durch Zurücktitrieren mit n/20 Ferrozyankalium wieder weggenommen werden. Ein Blindversuch wird in derselben Weise ausgeführt.

In Abweichung von dieser Vorschrift wurde die Titration des überschüssigen Ferrozyankaliums mit Permanganat nicht mit einem optischen Indikator, sondern elektrometrisch[41]) ausgeführt. Man erhält einen ganz scharfen Umschlagspunkt bei Zugabe eines Tropfens von ca. 0,02 ccm, und zwar beträgt das Umschlagspotential ca. 250 mV. Als Elektrode diente ein blankes Platinblech, dessen Potential gegen eine gesättigte Kalomelelektrode mit dem Ionometer von Lautenschläger gemessen wurde. Die Enden des mit gesättigter Chlorkaliumlösung gefüllten elektrolytischen Hebers waren mit Magnesiastäbchen und übergezogenem Ventilgummi verschlossen. Man erhält so einen sehr einfachen und praktischen Verschluß, der die Diffusion weitgehend unterdrückt, ohne den elektrischen Widerstand in störender Weise zu erhöhen. Wie üblich diente eine mit gesättigter Chlorkaliumlösung gefüllte Weithalsflasche als Zwischengefäß. Die Titration erfolgte in einem Becherglas von 400 ccm; gerührt wurde mit einem Flügelrührer, welcher unter einem Winkel von ca. 60° in die Lösung eintauchte und hierdurch ohne Gefahr des Verspritzens mit 2000 Touren laufen konnte. Die Potentiale stellten sich sehr rasch ein, lediglich in unmittelbarer Nähe des Endpunktes dauerte dies 3—5 Minuten.

Prüfung der Methode. 0,3 g Duodezyl-Pyridiniumbromid werden in einem 300er Maßkolben gelöst, mit 2,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 30 ccm n/20 Ferrozyankaliumlösung versetzt und aufgefüllt. Der entstandene blaßgelbe Niederschlag wird durch eine Jenaer Glasfritte 11 G 4 an der Saugpumpe abfiltriert. 250 ccm des Filtrates werden mit n/20 Kaliumpermanganatlösung elektrometrisch titriert. Das Ergebnis ist in Tabelle XI zusammengestellt. Wie man sieht, liefert diese Methode sehr gute Werte, die Fehlergrenze beträgt 0,15 Proz. Das Molekulargewicht des Duodezyl-Pyridiniumbromides und der anderen bei den weiteren Untersuchungen angewandten Salze, sowie deren 1 ccm n/20 Kaliumferrozyanid äquivalente Mengen können der Tabelle XII entnommen werden.

[41]) E. Müller und H. Lauterbach, Z. analyt. Chem. **61**, 398 (1922); s. a. Erich Müller, Die potentiometrische Maßanalyse, 5. Aufl. (Dresden und Leipzig 1932), 161.

Tabelle XI.
Prüfung der Analysenmethode.

Einwaage C_{17}^+	Verbrauchte ccm n/20 $KMnO_4$	Gefundenes C_{17}^+
0,3017 g	10,50	0,3012 g
0,3004 g	10,56	0,3000 g

Tabelle XII. Molekulargewichte und die 1 ccm n/20 Ferrozyankaliumlösung entsprechenden Mengen der verwendeten Salze.

Salz	Mol-Gewicht	1 ccm n/20 $K_4[Fe(CN)_6]$
Duodezyl-Pyridiniumbromid	346,18	17,309 mg
Duodezyl-Pyridiniumchlorid	301,72	15,086 mg
Tetradezyl-Pyridiniumchlorid	329,76	16,488 mg
Zetyl-Pyridiniumchlorid	357,79	17,889 mg
Oktadezyl-Pyridiniumchlorid	385,82	19,291 mg

b) Herstellung der Sole.

Die Sole wurden folgendermaßen hergestellt: In einem 300er Maßkolben aus Jenaer Glas, der mit heißer Natronsalpeter/Schwefelsäure gereinigt war, wurden die Einwaagen des Alkyl-Pyridiniumsalzes gemacht, in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst und aus einer Pipette 25 ccm n/20 oder n/100 Jodnatriumlösung zugegeben. Nach guter Durchmischung wurden ebenfalls aus einer Pipette 20 ccm n/20 oder n/100 Silbernitratlösung unter kräftigem Schwenken des Kolbens zulaufen gelassen. Die Zulaufzeit betrug in jedem Falle 9 Sekunden. Es wurde sofort auf 300 ccm aufgefüllt und nochmals durchgeschüttelt. Die Solkonzentration betrug also bei Anwendung von n/20 Normallösungen 3,3 Millimol, bei Anwendung von n/100 Normallösungen 0,667 Millimol Jodsilber in 1000 ccm.

c) Ultrafiltration der Sole.

Zur Bestimmung des aufgenommenen Alkyl-Pyridiniumsalzes wurden die Sole der Ultrafiltration unterworfen. Zur Herstellung der Ultrafilter diente Kollodium, als Unterlage Jenaer Glasfritten. Bis zur Erzeugung einwandfrei arbeitender Filterschichten mußten eine Reihe von Schwierigkeiten beseitigt werden. Die Herstellung der Ultrafilter geschah in Anlehnung an die Angaben von Wo. Ostwald[42]), nur wurde versucht, die Papierfilter durch Jenaer Glasfritten zu ersetzen. Fig. 11.

Zunächst wurden Versuche mit einer Fritte 25 G 3 von 450 ccm Fassungsvermögen und einem

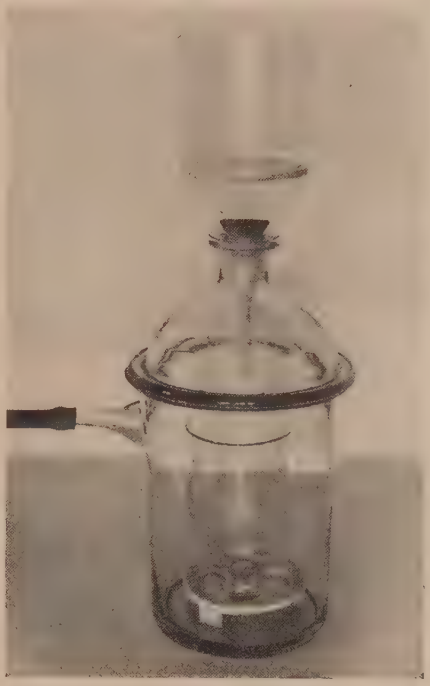


Fig. 11. Witt'scher Topf mit Ultrafilter.

4proz. Handelskollodium D.A.B. 6 angestellt, und zwar wurde folgendermaßen verfahren: Eine reichliche Menge Kollodium wurde in die Fritte gegossen und gleich wieder auslaufen gelassen, hierbei die Fritte einmal um sich selbst gedreht, so daß auch die Seitenwände überzogen wurden.

Es zeigte sich, daß das Kollodium zu rasch in die Poren eindrang und aus dieser Luft verdrängte, so daß blasige Schichten erhalten wurden. Eine angefeuchtete und abgesaugte Fritte verhielt sich hierbei günstiger als eine vollkommen trokkene. Auch mit 6proz. Kollodium trat der Übelstand noch auf.

Weitere Versuche wurden mit einer Fritte der Korngröße 4 angestellt, und es gelang, auf derselben mit 6proz. Kollodium einwandfreie Filterschichten zu erzeugen. Nach dem Erstarren wurde in Wasser koaguliert. Ein zweiter Guß war überflüssig, da sich die Schichten für die zur Untersuchung gelangenden Jodsilbersole trotz deren ziemlich beträchtlicher Dispersität als vollkommen undurchlässig erwiesen.

Als weiterer Übelstand im Verlaufe der Ultrafiltration löste sich mitunter die Kollodiumhaut am oberen Rand der Fritte vom Glase ab, wodurch Luft eindringen konnte und das Vakuum und damit auch die Friltrationsgeschwindigkeit

[42]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **22**, 72, 143 (1918); siehe ferner Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 8. Aufl. (Dresden und Leipzig 1935), 26.

verkleinert wurde. Vollkommene Abhilfe wurde dadurch erreicht, daß die Fritte anschließend an den Guß des Ultrafilters mit dem Rand nach unten in 4proz. Kollodiumlösung getaucht wurde. Hierdurch wurde erreicht, daß die Kollodiumhaut auch die Außenseite der Fritte bis zu 2—3 cm vom Rand überzog. Ein Abplatzen der Kollodiumhaut war nun nicht mehr möglich. Ein solches Ultrafilter zeigte bei dem Vakuum einer Wasserstrahlpumpe sehr günstige Filtrationszeiten, 300 ccm Wasser brauchten 30—40 Minuten.

Berücksichtigen muß man die Verdunstung des Ultrafiltrates im Vakuum, besonders bei Solen, die mehrere Stunden und länger zur Ultrafiltration brauchen. Dies erfolgt durch Wägen der angewandten Solmenge a in g und durch Wägen des Ultrafiltrates b in g nach beendigter Ultrafiltration. Aus der Differenz a—b ergibt sich die verdunstete Menge c in g. Wenn man 250 ccm des Ultrafiltrates zur analytischen Bestimmung verwendet, so ergibt sich die wahre angewandte Menge x in ccm aus der Formel:

$$x = 250 + c\,\frac{250}{a - c}.$$

Bei der vorliegenden Betrachtungsweise wird 1 ccm = 1 g gesetzt, der begangene geringe Fehler liegt innerhalb der Fehlergrenze der Methode.

Die Berechnung der in x ccm des Ultrafiltrats zu erwartenden Menge y an Alkylpyridiniumsalz ergibt sich dann aus der Formel:

$$y = E\,\frac{x}{300},$$

wobei E die Einwaage bedeutet. Die Differenz zwischen y und der gefundenen Menge ergibt die adsorbierte Menge.

Die Reinigung der Fritten vom Kollodium erfolgte durch ca. 80° heiße konz. Schwefelsäure, die in 1000 ccm 30 g Natriumnitrat enthielt. Bichromat/Schwefelsäure wurde vermieden, da die Fritten das Cr^{III}-Ion sehr festhalten.

d) Die Adsorption am Ultrafilter.

Durch die so hergestellten Ultrafilter wurden bekannte Lösungen von C_{17}^+ ultrafiltriert und in Ultrafiltrat C_{17}^+ nach der oben angegebenen Methode bestimmt. Um zunächst einmal festzustellen, ob überhaupt Adsorption stattfindet, wurden durch dasselbe Ultrafilter drei gleichkonzentrierte Lösungen nacheinander ultrafiltriert. Aus Tabelle XIII geht hervor, daß Adsorption erfolgt und sich das Gleichgewicht schon während des Filtrierens der ersten Lösung einstellt.

Tabelle XIII. Adsorption von Duodezyl-Pyridiniumchlorid am Ultrafilter bei wiederholter Filtration einer gleichkonzentrierten Lösung.

Nr.	Einwaage g	Vorgelegte ccm n/20 $K_4[Fe(CN)_6]$	ccm n/20 $KMnO_4$	Gefunden mg	Berechn. mg
U 1	0,3001	30,00	10,21	243,4	254,1
U 2	0,2997	30,00	9,70	254,4	254,3
U 3	0,2980	30,00	9,99	248,2	248,3

Es mußte also versucht werden, für das Ultrafilter eine Adsorptionsisotherme aufzustellen; denn dann ist es auf Grund folgender Überlegung möglich, aus der Gesamtaufnahme durch Abzug der Adsorption am Ultrafilter die Aufnahme durch das Jodsilbersol zu bestimmen. Wenn man bezeichnet mit

c_1 die Anfangskonzentration (bekannt durch Einwaage);
c_2 die im Sol herrschende Konz. (unbekannt);
c_3 die Endkonzentration (bekannt durch Bestimmung im Ultrafiltrat);
x_1 die Aufnahme durch das Sol (unbekannt);
x_2 die Adsoprtion am Ultrafilter (bekannt durch Ablesen aus der Adsorptionsisotherme des Ultrafilters bei c_3).

Dann ist $c_2 = c_3 + x_2$, und damit ist auch die Aufnahme durch das Sol bekannt, denn:

$$x_1 = c_1 - c_2.$$

Zur Aufstellung der Adsorptionsisotherme des Ultrafilters wurden eine Reihe von Filtrationen mit verschiedenen Konzentrationen an C_{17}^+ unter Verwendung des bereits erwähnten Kollodiums D.A.B. 6 durchgeführt. In Tabelle XIV sind die gefundenen Werte zusammengestellt, und aus Fig. 12 Kurve I ersieht man, daß keine brauchbare Kurve zu erhalten war. Außerdem streuten die Werte viel zu stark. Mit einer anderen Kollodiumlieferung wurde die Kurve II der Fig. 12 erhalten. Auch diese befriedigte noch nicht; außerdem sollte vermieden werden, mit einem Material zu arbeiten, welches derartige Schwankungen zeigte. Weitere Störungen wären wohl zu erwarten gewesen. Daher wurde „Kollodium zur Herstellung von Membranen" der Firma Schering-Kahlbaum bezogen. Dieses wird normalerweise ungefähr 4proz. geliefert, auf Wunsch aber auch 6proz. Mit zwei verschiedenen Lieferungen, vom Lieferanten mit den Nummern 89916 und 90767 bezeichnet, wurden weitere Ultrafiltrationsversuche angestellt. Beide Lieferungen erwiesen sich in ihren Eigenschaften als vollkommen übereinstimmend. Die erhaltenen Werte sind in Ta-

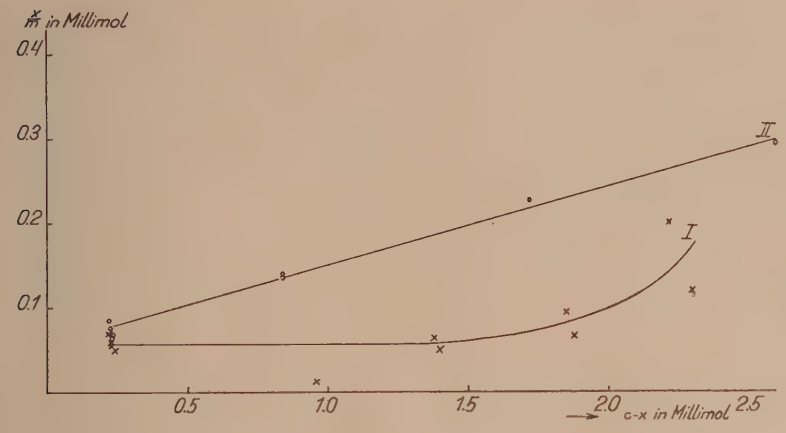


Fig. 12.
Adsorption von Duodezyl-Pyridiniumchlorid am Ultrafilter aus zwei verschiedenen Kollodiumlieferungen D. A. B. 6.

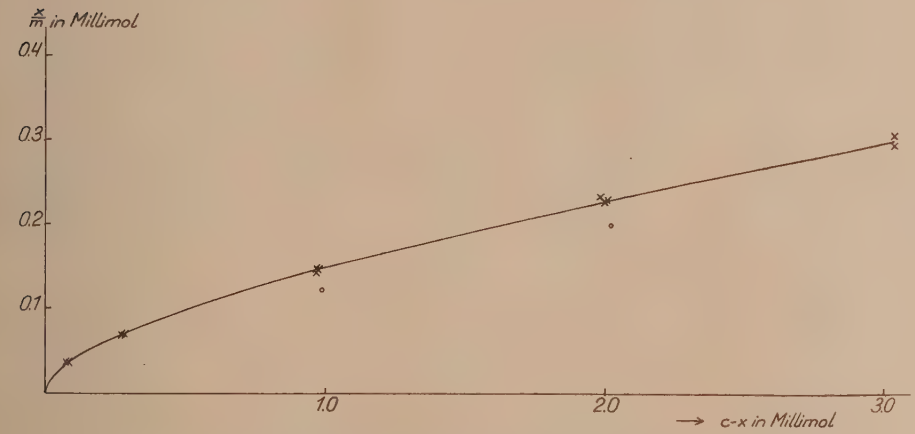


Fig. 13. Adsorptionsisotherme für Duodezyl-Pyridiniumchlorid am Ultrafilter aus „Kollodium zur Herstellung von Membranen".

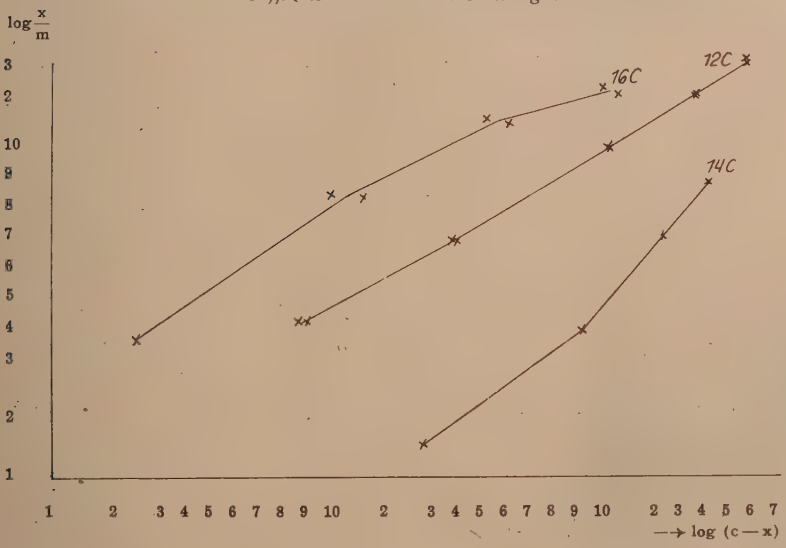


Fig. 14.
Adsorptionsisothermen für Duodezyl-(12C), Tetradezyl-(14C) und Zetyl-Pyridiniumchlorid (16C), am Ultrafilter im logarithmischen Netz.

belle XV zusammengestellt, Fig.13 zeigt die mit diesen Werten erhaltene Adsorptionsisotherme. Die Logarithmierung dieser Kurve ergibt eine fast vollkommene Gerade (12 C, Fig.14). Es handelt sich also bei der Aufnahme von Duodezyl-Pyridiniumchlorid durch „Kollodium zur Herstellung von Membranen" um reine Adsorption, deren Kurve die graphische Darstellung einer Exponentialfunktion bedeutet und ihren mathematischen Ausdruck in der bekannten Adsorptionsgleichung

$$\frac{x}{m} = b \cdot c^{\frac{1}{p}}$$

findet, wobei $\frac{x}{m}$ die pro Gewichtseinheit des Adsorbens aufgenommene Menge, c die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung und b sowie $\frac{1}{p}$ Konstanten bedeuten. Die graphische Auswertung der logarithmierten Kurve liefert für b den Wert 0,148 und für $\frac{1}{p}$ den Wert 0,532.

Tabelle XIV. Adsorption von Duodezyl-Pyridiniumchlorid am Ultrafilter aus zwei verschiedenen Kollodiumlieferungen D. A. B. 6.

Versuch Nr.		c	c—x	x
		in Millimolen		
I	U 6	0,29	0,24	0,050
	U 7	0,29	0,23	0,062
	U 8	0,29	0,22	0,07
	U 9	0,29	0,23	0,061
	U 11	0,97	0,96	0,012
	U 12	1,44	1,38	0,064
	U 13	1,45	1,40	0,050
	U 14	1,95	1,88	0,066
	U 15	1,94	1,85	0,094
	U 16	2,42	2,30	0,12
	U 17	2,42	2,22	0,20
	U 23	0,30	0,235	0,068
	U 24	0,30	0,226	0,076
	U 25	0,30	0,22	0,085
II	U 26	0,29	0,23	0,064
	U 27	0,98	0,84	0,139
	U 28	0,98	0,84	0,137
	U 29	1,95	1,72	0,226
	U 30	2,89	2,60	0,294

Eine Bedingung mußte bei der Herstellung der Ultrafilter beachtet werden. Die Viskosität des Kollodiums spielte selbstverständlich eine wesentliche Rolle, denn sie beeinflußte die Dicke des Ultrafilters und damit die Menge des adsorbierten Salzes. Die jedesmalige Kontrolle der Viskosität vor dem Guß der Ultrafilter geschah folgendermaßen: Das Kollodium befand sich in einem Zylinder, der zwei Marken in einer Entfernung von 145 mm voneinander besaß. Der Innendurchmesser des Zylinders betrug 36 mm. Eine kleine Stahlkugel von 1,99 mm Durchmesser und einem Gewicht von 32,3 mg befand sich in dem Zylinder und gestattete, die Viskosität durch Kugelfall vergleichsweise zu messen. Die Fallzeit wurde mit einer Stoppuhr gemessen, deren Zifferblatt in $^1/_{50}$ Sekunden eingeteilt war. Als Norm wurde eine Fallzeit von $^{30}/_{10}$ Sekunden festgesetzt, die innerhalb von $^1/_{10}$ Sekunde reproduzierbar war und bei allen Versuchsreihen eingehalten wurde. Es wurde darauf geachtet, daß sich die Kugel beim Fall möglichst in der Mitte des Zylinders bewegte, um Einflüsse der Wand auszuschalten. Durch diese Art der Kontrolle wurde die Verdunstung von Äther/Alkohol und damit jede Viskositätsänderung der Kollodiumlösung vermieden, die beim Einfüllen in ein spezielles Viskosimeter unausbleiblich ist, abgesehen von der experimentellen Vereinfachung.

Um festzustellen, in welchem Maße sich Viskositätsschwankungen auswirken, wurde die Viskosität des Kollodiums auf eine Fallzeit von $^{25}/_{10}$ Sekunden eingestellt. Bei den Versuchen 43 und 44 der Tabelle XV, in der Fig.13 durch Ringe dargestellt, liegen die Werte logischerweise etwas unterhalb der Kurve für eine Fallzeit von $^{30}/_{10}$ Sekunden. Die adsorbierte Menge beträgt bei Versuch 43 0,123 Millimol, bei Versuch 44 0,199 Millimol. Die entsprechenden Werte der Kurve sind 0,148 Millimol und 0,227 Millimol. Als Differenz erhält man im Mittel 0,026 Millimol. Wie oben ausgeführt, beträgt der Fehler bei der Messung der Fallzeit höchstens $^1/_{10}$ Sekunde und damit der Fehler bei der Bestimmung der adsor-

Tabelle XV. Adsorption von Duodezyl-Pyridiniumchlorid am Ultrafilter aus „Kollodium zur Herstellung von Membranen."

Versuch Nr.	c	c—x	x
	in Millimolen		
U 33	0,352	0,283	0,069
U 34	0,342	0,272	0,070
U 35	1,116	0,968	0,148
U 36	1,122	0,975	0,147
U 37	2,227	2,000	0,227
U 38	2,235	2,007	0,228
U 39	3,335	3,030	0,305
U 40	3,323	3,030	0,293
U 41	0,118	0,082	0,036
U 42	0,112	0,076	0,036
U 43	1,113	0,990	0,123
U 44	2,219	2,020	0,199
U 45	1,111	0,968	0,143
U 46	2,213	1,980	0,233

bierten Menge im Mittel 0,005 Millimol. Dieser Fehler liegt aber innerhalb der anderen Versuchsfehler.

e) Die Aufnahme von Duodezyl-Pyridiniumchlorid.

Die Sole wurden, wie unter 4b beschrieben, hergestellt, und zwar zunächst unter Verwendung von n/100 $AgNO_3$ und n/100 Jodnatriumlösungen. In einer ersten Versuchsreihe war das Duodezyl-Pyridiniumsalz bei der Herstellung zugegen (Versuch 25—28 der Tabelle XVI), in einer weiteren Versuchsreihe erfolgte die Zugabe nach Herstellung des Sols (Versuch 31—34 der Tabelle XVI). Hierbei muß man darauf achten, daß die Lösung des kationaktiven Salzes in einem Zuge zugegeben wird, damit die Umladung erfolgt ist, ehe eine Teilchenvergrößerung eintreten kann. Dieses läßt sich erreichen, wie die Übereinstimmung der Werte der Versuchsreihe 25—28 mit den Werten der Versuchsreihe 31—34 beweist.

Tabelle XVI.

Adsorption von Duodezylpyridiniumchlorid an Jodsilber bei Solkonzentrationen von 0,667 (I) und 3,33 (II) Millimol.

Vers. Nr.	c_1	c_3	x_2	c_2	x_1
I 25	0,336	0,083	0,036	0,119	0,217
26	1,11	0,79	0,13	0,92	0,19
27	2,21	1,77	0,21	1,98	0,23
28	3,32	2,80	0,28	3,08	0,24
31	0,336	0,078	0,035	0,113	0,223
32	1,11	0,77	0,127	0,897	0,213
33	2,21	1,77	0,21	1,98	0,23
34	3,32	2,82	0,28	3,10	0,22
II 37	2,23	0,98	0,147	1,13	1,10
38	3,33	1,90	0,218	2,12	1,21
39	0,336	0	0	0	0,336
40	1,11	0,078	0,035	0,113	0,997
40a	1,68	0,52	0,10	0,62	1,06
40b	2,78	1,45	0,183	1,63	1,15

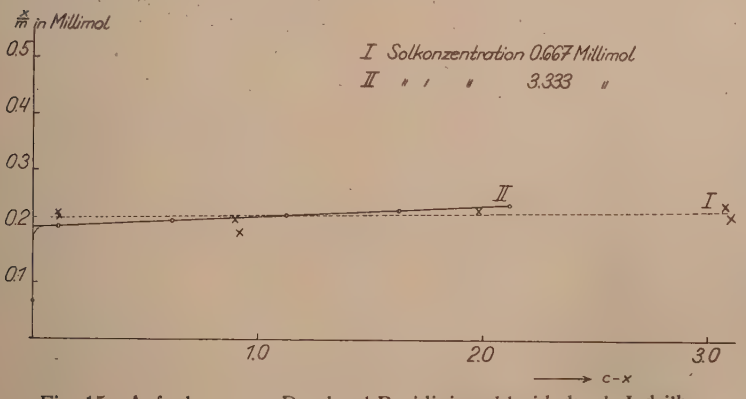


Fig. 15. Aufnahme von Duodezyl-Pyridiniumchlorid durch Jodsilber.

Da es also gleichgültig ist, wann der Salzzusatz erfolgt, war bei allen späteren Versuchen das Alkyl-Pyridiniumchlorid bereits bei der Solherstellung zugegen.

Die Ergebnisse sind in Kurve I der Fig. 15 dargestellt. Man sieht, daß das oberflächenaktive Kation schon bei geringen Konzentrationen sehr stark aufgenommen wird, und durch höhere Konzentrationen praktisch keine Steigerung der Aufnahme zu erzielen ist. Dies gilt wenigstens für eine Solkonzentration von 0,667 Millimol AgJ in 1000 ccm. Daher wurde eine Reihe mit der fünffachen Solkonzentration, also 3,33 Millimol AgJ in 1000 ccm untersucht (Versuch 37—40b der Tabelle XVI und Kurve II in Fig. 15). Jetzt erfolgt ein deutlich sichtbarer linearer Anstieg.

Interessant wäre eine Versuchsreihe mit Silberionen-Überschuß statt mit Jodionen-Überschuß. Da Silbernitrat mit Ferrozyankalium unter Bildung eines schwer löslichen Niederschlages reagiert, mußte zunächst festgestellt werden, welche Zusammensetzung dieser Niederschlag hat, um den Einfluß der Silberionen auf die analytische Bestimmung der Alkyl-Pyridiniumsalze rechnerisch berücksichtigen zu können. Nach Abegg's Handbuch der Anorg. Chemie[43]) werden bei Überschuß von Silbernitrat sämtliche vier Kaliumionen durch Silberionen ersetzt. Weiter wird dort angegeben eine Verbindung $Ag_3K[Fe(CN)_6]$. Zur Feststellung der Verhältnisse unter den vorliegenden Bedingungen werden 20 ccm n/20 Ferrozyankalium in einem 300er Maßkolben mit 200 ccm Wasser verdünnt, 2,5 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt, 5 ccm n/10 Silbernitrat unter kräftigem Umschütteln zugegeben und aufgefüllt. Da der Niederschlag teilweise hochdispers ist und durch ein Papierfilter läuft, wird ultrafiltriert. In 250 ccm des Ultrafiltrates wird der Überschuß des Ferrozyankaliums mit n/20 Kaliumpermanganat zurücktitriert.

Werden 4 Ag gebunden, dann brauchen 5 ccm n/10 $AgNO_3$ 2,5 ccm n/20 Ferrozyankalium.

Werden 3 Ag gebunden, dann brauchen 5 ccm n/10 $AgNO_3$ 3,33 ccm n/20 Ferrozyankalium.

Werden 2 Ag gebunden, dann brauchen 5 ccm n/10 $AgNO_3$ 5 ccm n/20 Ferrozyankalium.

[43]) Abegg's Handbuch der anorg. Chemie IV, 3, Zweiter Teil B (Leipzig 1935), S. 505, 518; hier auch weitere Literatur.

Zwei Bestimmungen ergaben:
1. 3,38 ccm n/20 Ferrozyankalium,
2. 3,42 ccm n/20 Ferrozyankalium.

Die Zusammensetzung des Niederschlages ist also $Ag_3K[Fe(CN)_6]$.

Da die Alkyl-Pyridiniumhalogenide weitgehend dissoziiert sind (siehe S. 321, **82**), setzen sie sich mit Silbernitrat um und machen daher leider Versuche mit Silberionenüberschuß unmöglich. Andere Alkyl-Pyridiniumsalze, mit denen dieses möglich wäre, z. B. das Sulfat, standen leider nicht zur Verfügung.

Abschließend wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, bei der die Ausgangskonzentration des Duodezyl-Pyridiniumchlorides konstant gehalten, aber die Solkonzentration verändert wurde. Zu jedem Versuch werden 10 ccm einer 0,3proz. Lösung angewandt, die Ausgangskonzentration an oberflächenaktiven Kationen betrug also bei Herstellung des Soles 0,29 Millimol in 1000 ccm.

Tabelle XVII. Aufnahme von Duodezyl-Pyridiniumchlorid bei konstanter Ausgangskonzentration desselben, aber steigender Solkonzentration.

ccm n/100 NaJ	2,5	5	10	15	20	25
ccm n/100 $AgNO_3$	2,0	4	8	12	16	20
Solkonzentrat.	0,067	0,134	0,267	0,400	0,534	0,667

Wie zu erwarten, erhält man linearen Anstieg der Aufnahmekurve (Fig. 16).

Zeitlicher Verlauf der Ultrafiltration. Bei der großen Anzahl ausgeführter Ultrafiltrationen wurde immer wieder die Beobachtung gemacht, daß bei geringen Konzentrationen an oberflächenaktiven Kationen die Ultrafiltration sehr langsam verlief, und zwar steigt die Filtrationszeit bei gewissen geringen Konzentrationsänderungen fast sprungartig an. Bei einer Versuchsreihe ergaben sich z. B. folgende Zeiten:

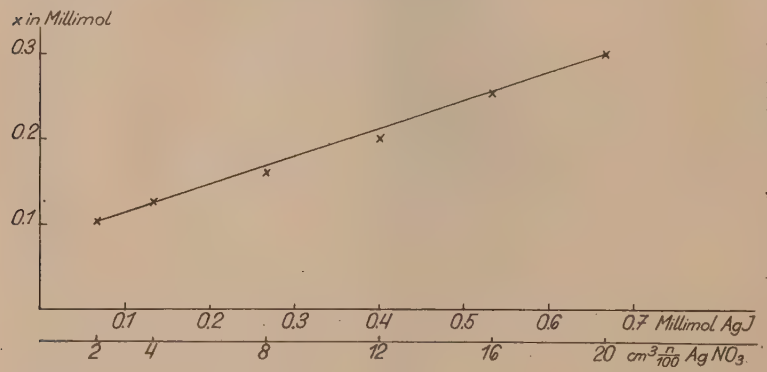


Fig. 16. Aufnahme von Duodezyl-Pyridiniumchlorid bei konstanter Ausgangskonzentration desselben, aber steigender Solkonzentration.

Tabelle XVIII.

Zeitlicher Verlauf der Ultrafiltration in Abhängigkeit von der Endkonzentration des Duodezyl-Pyridiniumchlorides.

Endkonz. ($c-x$) des Duodezyl-p.-chl.	Zeit
0,167	35 Minuten
0,132	46 Minuten
0,096	73 Minuten
0,064	5 Stunden
0,041	41 Stunden

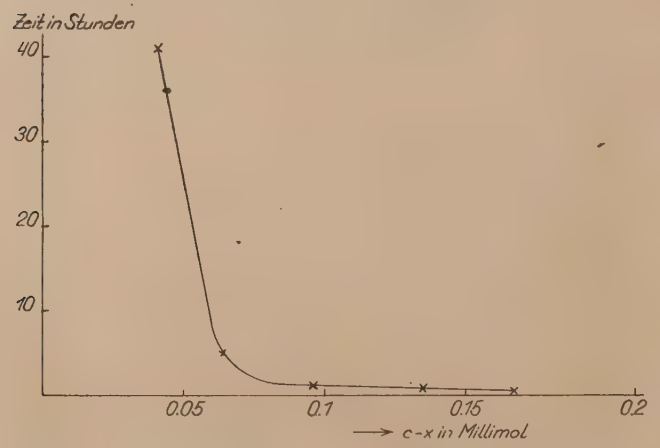


Fig. 17. Zeitlicher Verlauf der Ultrafiltration in Abhängigkeit von der Endkonzentration des Duodezyl-Pyridiniumchlorids.

Fig. 17 veranschaulicht den zunächst allmählichen, dann plötzlichen Anstieg der Filtrationszeit. Der Sprung liegt also bei einer Konzentration von ungefähr 0,05 Millimol.

f) Die Aufnahme von Tetradezyl- und Zetyl-Pyridiniumchlorid.

Durch freundliche Überlassung der von Herrn Dr. Frotscher in seiner Arbeit[44]) verwandten Ausgangsmaterialien war es möglich, auch noch die Aufnahme der höheren Alkyl-Pyridiniumchloride zu untersuchen. Das Oktadezyl-Pyridi-

[44]) A. Lottermoser und H. Frotscher, Kolloid-Beih. **45**, 307 (1937).

niumchlorid ist ziemlich schwer löslich[44]). Noch wesentlich schwerer löslich ist dessen Jodid, welches im Sol bei Gegenwart von überschüssigen Jodionen entsteht. Aus diesen Gründen konnten mit diesem Salz keine Messungen gemacht werden.

Da die höhere Solkonzentration von 3,33 Millimol Ag J in 1000 ccm bei dem Duodezylsalz bessere Werte lieferte, wurde zunächst ebenfalls mit dieser Konzentration gearbeitet. Um einen Überblick über das Verhalten des Tetradezyl- und des Zetylsalzes zu erhalten, wurde die Adsorption dieser Salze am Ultrafilter zunächst noch nicht bestimmt. In der Tabelle XIX sind also unter der Spalte $x_1 + x_2$ die Werte für die Gesamtaufnahme eingetragen, d. h. für die Aufnahme am Sol und am Ultrafilter zusammen. In der Fig. 18 ist zum Vergleich die entsprechende Kurve für das Duodezylsalz mit aufgenommen. Wie man sieht, ist bereits beim Tetradezylsalz die Aufnahme so groß, daß sich der gesamte Kurvenverlauf nicht ermitteln läßt. Noch viel weniger gilt dies für das Zetylsalz. Daher wurden die weiteren Versuche mit der geringeren Solkonzentration von 0,667 Millimol Ag J in 1000 ccm gemacht. Die Werte sind in der Tabelle XX zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Werte für das Duodezylsalz mit aufgenommen. In der Fig. 19 lassen sich nunmehr alle Kurven unterbringen. Wohlgemerkt sind dies die Kurven für die Gesamtaufnahme. Es kam jetzt darauf an, die Aufnahme durch das Ultrafilter zu bestimmen und von der Gesamtaufnahme abzuziehen, um so die Aufnahme durch das Sol zu erhalten. Die Werte sind in den Tabellen XXI und XXII zusammengestellt und Fig. 20 veranschaulicht die Aufnahme durch das Ultrafilter. Die Logarithmierung der Kurven für das Tetradezyl- und Zetylsalz ergibt keine Geraden (Fig. 14), es liegt also keine reine Adsorption durch das Ultrafilter vor. Näheres über die mutmaßlichen Gründe für das

Tabelle XIX.
Gesamtaufnahme von Duodezyl-, Tetradezyl- und Zetyl-Pyridiniumchlorid; Solkonzentration 3,33 Millimol.

Vers. Nr.	c_1	c_3	x_1+x_2	
37	2,23	0,98	1,25	12 C
38	3,33	1,90	1,43	12 C
39	0,336	0	0,336	12 C
40	1,11	0,078	1,03	12 C
40a	1,68	0,52	1,16	12 C
40b	2,78	1,45	1,33	12 C
41	2,04	0,26	1,78	14 C
42	3,05	0,57	2,48	14 C
43	2,23	0	2,23	16 C
44	3,36	0,01	3,35	16 C

Tabelle XX.
Gesamtaufnahme von Duodezyl-, Tetradezyl- und Zetyl-Pyridiniumchlorid; Solkonzentration 0,667 Millimol.

Vers. Nr.	c_1	c_3	x_1+x_2	
25	0,336	0,083	0,25	12 C
27	2,21	1,77	0,44	12 C
28	3,32	2,80	0,52	12 C
32	1,11	0,77	0,34	12 C
45	0,34	0,02	0,31	14 C
46	1,12	0,47	0,65	14 C
47	2,23	1,10	1,13	14 C
48	3,34	1,91	1,43	14 C
49	1,13	0,042	1,09	16 C
50	1,28	0,044	1,23	16 C
51	2,23	0,345	1,89	16 C
52	3,36	0,79	2,57	16 C
53	4,47	1,35	3,12	16 C

Tabelle XXI. Aufnahme von Tetradezyl-Pyridiniumchlorid durch das Ultrafilter*).

Versuch Nr.	c	$c-x$	x
U 47	0,34	0,21	0,13
U 48	1,11	0,78	0,33
U 49	2,23	1,52	0,71
U 50	3,33	2,22	1,11

*) Infolge Substanzmangels konnten nur vier Werte bestimmt werden.

Tabelle XXII. Aufnahme von Zetyl-Pyridiniumchlorid durch das Ultrafilter.

Versuch Nr.	c	$c-x$	x
U 51	0,33	0,02	0,31
U 52	0,33	0,02	0,31
U 53	1,12	0,10	1,02
U 54	1,12	0,13	0,99
U 55	2,24	0,43	1,81
U 56	2,24	0,36	1,88
U 57	3,35	0,93	2,42
U 58	3,35	1,06	2,29

Tabelle XXIII.
Aufnahme von Duodezyl-, Tetradezyl- und Zetyl-Pyridiniumchlorid durch das Sol; Solkonzentration 0,667 Millimol.

Vers. Nr.	c_1	c_3	x_2	c_2	x_1	
25	0,336	0,083	0,036	0,119	0,217	12 C
27	2,21	1,77	0,21	1,98	0,23	12 C
28	3,32	2,80	0,28	3,08	0,24	12 C
32	1,11	0,77	0,127	0,897	0,213	12 C
45	0,34	0,02	0,04	0,06	0,28	14 C
46	1,12	0,47	0,22	0,69	0,43	14 C
47	2,23	1,10	0,50	1,60	0,63	14 C
48	3,34	1,91	0,93	2,84	0,50	14 C
49	1,13	0,042	0,54	0,58	0,55	16 C
51	2,23	0,345	1,74	2,08	0,15	16 C
52	3,36	0,79	2,22	3,01	0,35	16 C
53	4,47	1,35	2,46	3,81	0,66	16 C

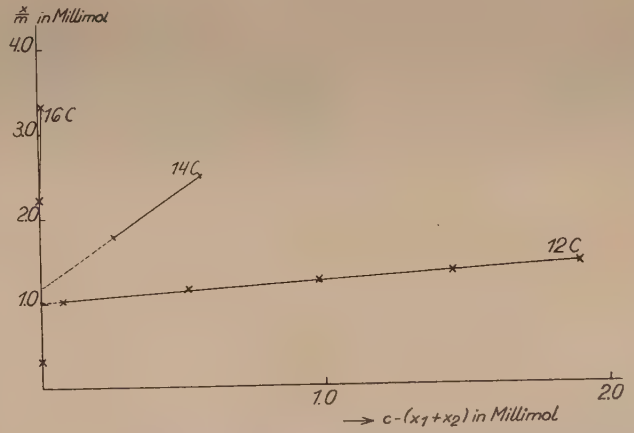


Fig. 18. Gesamtaufnahme von Duodezyl-, Tetradezyl- und Zetyl-Pyridiniumchlorid. Solkonzentration 3,33 Millimol.

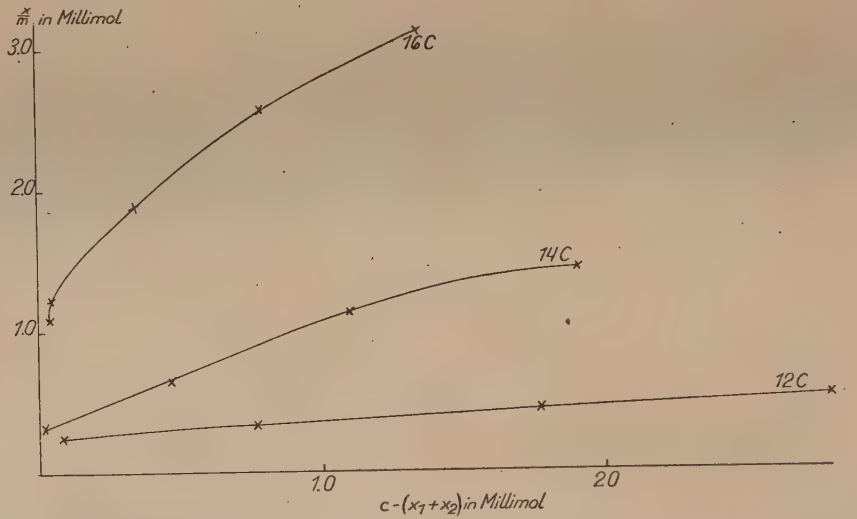


Fig. 19. Gesamtaufnahme von Duodezyl-, Tetradezyl- und Zetyl-Pyridiniumchlorid. Solkonzentration 0,667 Millimol.

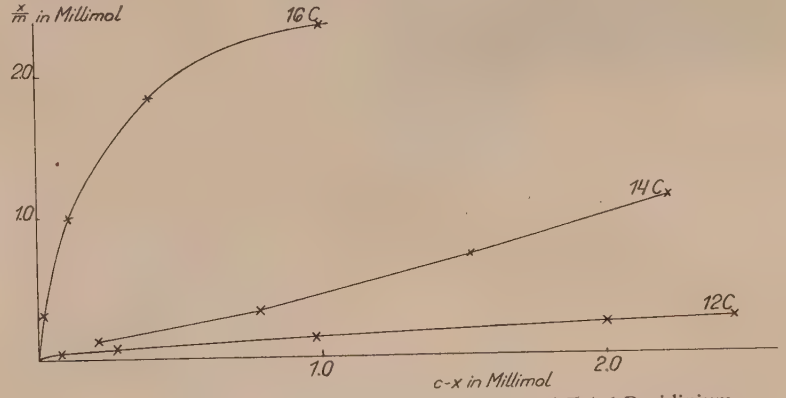


Fig. 20. Aufnahme von Duodezyl-, Tetradezyl- und Zetyl-Pyridiniumchlorid durch das Ultrafilter.

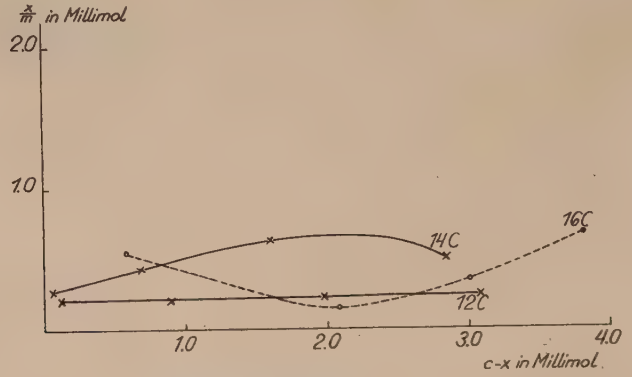


Fig. 21. Aufnahme von Duodezyl-, Tetradezyl- und Zetyl-Pyridiniumchlorid durch das Sol.

abweichende Verhalten der Salze der höheren Homologen folgt im theoretischen Teil.

In der Tabelle XXIII sind die Werte für die Aufnahme allein durch das Sol zusammengestellt, Fig. 21 enthält die zugehörigen Kurven.

IV. Theoretischer Teil.

Die zahlreichen Untersuchungen Lottermoser's[45]) an Halogensilbersolen führten zu der Auffassung derselben als kolloide Elektrolyte. Als Grund für die Stabilität dieser Sole wurde die elektrische Ladung der Teilchen durch adsorbierte überschüssige Ionen gefunden. Das beispielsweise bei Zugabe einer Silbernitratlösung zu einer Jodkaliumlösung entstehende kolloide Jodsilber bildet zusammen mit Wasser eine Mizelle, die durch das überschüssige Jodion zu dem negativ geladenen Ion des Elektrolyten wird:

$$\left[\begin{matrix} m\,AgJ \\ n\,H_2O \end{matrix}\right] x\,J' + x\,K^{\cdot}.$$

Zur Wiederherstellung der elektrischen Neutralität dienen Kaliumionen als Gegenionen. Die anderen in der Lösung enthaltenen Ionen Ag^+, NO_3', H^+, OH' werden wahrscheinlich wenigstens zum Teil auch am Aufbau des kolloiden Elektrolyten und als Gegenionen beteiligt sein. Da deren Adsorption aber nur von sehr untergeordnetem Maße sein wird, können diese Ionen bei den vorliegenden Betrachtungen außer acht gelassen werden. Jodsilbersol ist zwar ein hydrophobes Sol. Dies gilt aber nicht im strengsten Sinn: Zwischen hydrophoben und hydrophilen Solen gibt es keine scharfe Grenze. Ist die Zahl n für Wasser klein, bezeichnet man das Sol als hydrophob, ist sie groß, als hydrophil. Im vorliegenden Fall ist n also verhältnismäßig klein.

Beschreitet man bei der Herstellung eines Jodsilbersols den umgekehrten Weg, d. h. legt man eine Silbernitratlösung vor und läßt hierzu eine Jodkaliumlösung laufen, so wird die Mizelle durch Adsorption der überschüssigen Silberionen zu einem positiv geladenen kolloiden Elektrolyten:

$$\left[\begin{matrix} m\,AgJ \\ n\,H_2O \end{matrix}\right] x\,Ag^+ + x\,NO_3'.$$

Hierbei übernehmen die NO_3'-Ionen die Stelle der Gegenionen. Die beobachtete bevorzugte Adsorption der Jodionen- und Silberionen gegenüber den anderen Ionen kann man erklären mit der Regel von Paneth[46]) und Fajans[47]): „Von einem Ionengitter werden diejenigen Ionen relativ gut adsorbiert, deren Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich oder wenig dissoziiert ist. So werden von den Bromsilberteilchen aus der Silbernitratlösung offenbar die Silberionen stärker adsorbiert als die Nitrationen, wie daraus folgt, daß nach A. Lottermoser das mit Überschuß von Silbernitrat gefällte Bromsilber ein positiv geladenes Kolloid ergibt. Das ist auf Grund der obigen Adsorptionsregel verständlich, denn das Silberion der Lösung bildet mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Gitters, dem Bromion, das schwerlösliche Bromsilber, während das Nitration mit dem positiven Bestandteil des Bromsilberniederschlages das leichtlösliche Silbernitrat gibt und deshalb relativ schwach adsorbiert wird. Analog sind die Verhältnisse bei einem mit Überschuß von Bromkalium gefällten Bromsilber. Hier werden die Bromionen der Lösung an die Silberionen des Niederschlages viel stärker angelagert als die Kaliumionen der Lösung an die Bromionen des Niederschlages, da Silberbromid ein schwerlösliches, Bromkalium dagegen ein leichtlösliches Salz darstellt. Dementsprechend bildet das mit Überschuß von Bromkalium gefällte Silberbromid ein negativ geladenes Kolloid[48])."

Zu der Bedingung der Schwerlöslichkeit der Verbindung aus adsorbiertem Ion und entgegengesetzt geladenem Ion des Gitters kommt nach Marc[49]) und Versuchen von Kruyt[50]) als zweite Bedingung, daß das adsorbierte Ion das Silber- oder Jodion isomorph im Gitter ersetzen kann. Dies können außer dem Chlor-, Brom- und Jodion nur das Zyan- und Rhodanion.

Die oben angeführten Arbeiten Lottermoser's zeigten nicht nur, daß das Vorzeichen der Ladung der Kolloidteilchen von den in Lösung befindlichen Ionen abhängig ist, sondern daß auch ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Höhe der Ladung und der Konzentration der Ionen in der Lösung durch die Adsorptionsisotherme gegeben ist.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, so ist es ohne weiteres möglich, die durch oberflächenaktive Anionen und Kationen aufgeladenen Sole

[45]) A. Lottermoser, loc. cit. Fußnote 12.

[46]) F. Paneth, Physik. Z. **15**, 924 (1914); F. Paneth und K. Horovitz, Z. physik. Chem. **89**, 513 (1915).

[47]) K. Fajans und W. Frankenburger, Z. physik. Chem. **105**, 255 (1923); daselbst weitere Literatur.

[48]) Zitiert nach Fajans in Eder's Handbuch der Photographie, Bd. II, 1, S. 645 (1927).

[49]) H. Marc, Z. physik. Chem. **75**, 710 (1911); **81**, 641 (1913).

[50]) H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen, Z. physik. Chem., Abt. A **139**, 53 (1928); H. R. Kruyt und H. A. Cysouw, Z. physik. Chem., Abt. A **172**, 49, 56 (1935).

ebenfalls als kolloide Elektrolyte aufzufassen: An die Stelle des Jodions tritt das Alkylschwefelsäureesterion und an die Stelle des Silberions das Alkyl-Pyridiniumion:

$$\left[\begin{matrix} m\ AgJ \\ n\ H_2O \end{matrix}\right] x\ C_{12}H_{25}SO_4' + x\ Na^+$$

und

In einem Fall wirken die Natriumionen des Alkylschwefelsäureestersalzes, im anderen die Chlorionen des Alkyl-Pyridiniumsalzes als Gegenionen.

Der Verlauf der Kurven der Fig. 8 zeigt, daß es sich bei der Adsorption des Duodezyl-Pyridiniumions nicht mehr um Adsorption im Sinne der Adsorptionsisothermen $\frac{x}{m} = b \cdot c^{\frac{1}{p}}$ handeln kann. Es ist daher richtiger, ganz allgemein von Aufnahme statt von Adsorption zu sprechen. Die Art der vorliegenden Aufnahmekurven mit ihrem ausgesprochen scharfen Podest deutet vielmehr auf chemische oder elektrische Vorgänge hin.

Eine rein chemische Reaktion liegt nicht vor. Denn es ist nicht vorstellbar, wie diese zwischen Jodsilber und Duodezyl-Pyridiniumchlorid erfolgen sollte. Eine Austauschreaktion, wie diese nach Freundlich[51]) in der Regel bei der Aufnahme von Elektrolyten durch heteropolare Adsorbentien (zu denen das Jodsilber mit seinem Ionengitter gehört) vor sich geht und einen Übergang zur rein chemischen Reaktion bildet, kommt wohl ebenfalls nicht in Betracht. Einmal handelt es sich bei der polaren oder Austauschadsorption um Adsorptionsmittel von ausgesprochen positiver oder negativer Natur. Jodsilber besitzt aber von Haus aus keine Ladung, sondern erhält diese ja eben erst durch adsorbierte Ionen. Anderseits müßte ein Silberion des Jodsilbergitters mit einem Duodezyl-Pyridiniumion in Austausch treten. Ein solcher Austausch ist wohl z. B. bei den Permutiten gut vorstellbar, wo Natriumionen gegen Kalzium- oder Magnesiumionen ausgetauscht werden, nicht aber im vorliegenden Fall. Eine solche Annahme wäre auch mit der oben zitierten Adsorptionsregel von Paneth-Fajans nicht vereinbar, denn Jodsilber ist sehr viel schwerer löslich als Duodezyl-Pyridiniumjodid. Auch die zweite, ebenfalls weiter oben angeführte Bedingung ist nicht erfüllt, denn das Duodezyl-Pyridiniumion ist zum Jodsilber kein gitterverwandter Stoff.

[51]) H. Freundlich, Kapillarchemie Bd. I (Leipzig 1930), 302.

Gegen die Annahme einer chemischen Reaktion spricht ebenfalls der vom Knickpunkt ab leichte Anstieg der Kurve. Beim Vorliegen einer rein chemischen Reaktion müßte die Kurve parallel zur Abszisse verlaufen.

Die vorliegende Kurvenart mit ihrem scharf ausgeprägten Podest könnte man zunächst auch auf elektrische Vorgänge zurückführen. Nach der Coehn'schen Ladungsregel lädt sich in einem System der Stoff mit der höheren Dielektrizitätskonstanten positiv auf. Diese Regel hat aber nur Gültigkeit in Systemen, welche nur aus Isolatoren bestehen, kann also auf ein elektrolythaltiges Jodsilbersol nicht angewandt werden. Die Ladung eines Halogensilbersoles ist ja eben auf die Aufnahme von Ionen zurückzuführen.

Wenn die Deutung der Vorgänge bei der Aufnahme von Duodezyl-Pyridiniumchlorid durch Jodsilber weder mit chemischen noch mit elektrischen Vorstellungen gut möglich ist, erhebt sich die Frage, welche weiteren Faktoren vielleicht eine Rolle spielen können. Ein solcher Faktor ist die Oberflächenaktivität der aufgenommenen Ionen. Jede Grenzfläche ist bestrebt, ihre Grenzflächenspannung herabzusetzen und nimmt begierig Stoffe auf, die dies bewirken. Nun ist zwar die Oberflächenspannung fester Körper nicht meßbar, man kann daher über den Wert der Grenzflächenspannung Jodsilber/Wasser nichts aussagen. Man kann aber wohl mit Berechtigung annehmen, daß dieser Wert durch Ionen, die die Grenzflächenspannung Wasser/Luft stark herabzusetzen in der Lage sind, ebenfalls verringert wird. Oberflächenspannungsmessungen an den Alkyl-Pyridiniumchloriden von Lottermoser und Frotscher[52]) zeigen, daß diese Salze tatsächlich eine ähnlich große Kapillaraktivität besitzen wie die Salze mit kapillaraktiven Anionen, mithin also auch die Grenzflächenspannung Jodsilber/Wasser herabsetzen werden.

Bei Betrachtung der Kurven kann man dann die Aussage machen, daß bereits von den geringsten Anfangskonzentrationen ab das Duodezyl-Pyridiniumion quantitativ (wenigstens im Maße der analytischen Nachweisbarkeit) in die Grenzfläche Jodsilber/Wasser eintritt[53]). Von einer bestimmten Anfangskonzentration ab, die bei ca. 0,2 Millimol liegt, wird das Duodezyl-Pyridinium-

[52]) A. Lottermoser und H. Frotscher, loc.cit. Fußnote 44.

[53]) J. Eggert und J. Reitstötter beobachteten bei der Aufnahme von Methylenblau durch Bromsilber ebenfalls quantitative Aufnahme, sie haben aber leider keine Aufnahmekurve aufgestellt [Kolloid-Z. 36, 298 (1925)].

ion auch im Dispersionsmittel nachweisbar. Ob der Übergang tatsächlich so unmittelbar erfolgt, wie ihn die Kurven der Fig. 15 aufweisen, oder ob etwas allmählicher (in der Kurve II der Fig. 15 durch ------ angedeutet), kann nicht mit Bestimmtheit entschieden werden, da es sich um ein Gebiet so geringer Konzentrationen handelt, die analytisch nicht mehr zu erfassen sind. Auch die übliche Adsorptionsformel sagt hierüber nur aus, daß, wenn c Null wird, x jeden beliebigen Wert annehmen kann; x wird dann gleich der Anfangskonzentration, die gesamte vorhandene Stoffmenge wird aufgenommen. Dies geht so lange weiter, bis man an den Knickpunkt der Kurve kommt. Man könnte nun vermuten, daß bei diesem ausgezeichneten Punkt Sättigung der Oberfläche der Jodsilberteilchen eingetreten ist.

In diesem Zusammenhang sollen einmal die Größen der gesamten Oberflächen sowohl der Jodsilberteilchen des Soles als auch der aufgenommenen Duodezyl-Pyridiniumionen betrachtet und miteinander verglichen werden. Nach der von Langmuir[54]) aufgestellten Hypothese der Orientierung der Moleküle in Grenzschichten, die experimentell gut belegt ist und weitgehende Anerkennung gefunden hat[55]), richten sich die gestreckten Moleküle z. B. einer Fettsäure bei der Adsorption an Kohle in der Weise auf, daß der hydrophobe Fettrest der Kohle zugekehrt ist, während die hydrophile COOH-Gruppe ins Wasser ragt. Auf den vorliegenden Fall angewandt, würde dies besagen, daß der hydrophobe Alkylrest der Oberfläche des Jodsilberteilchens und der hydrophile Pyridiniumrest dem Dispersionsmittel zugekehrt ist. Einer Berechnung der wirksamen Gesamtoberfläche aller aufgenommenen Alkyl-Pyridiniumionen muß also der Querschnitt des Fettsäuremoleküls von 0,21 $m\mu^2$ zugrundegelegt werden. Hierbei ist Voraussetzung, daß sich kapillaraktive Ionen in der Grenzschicht genau so verhalten wie kapillaraktive Moleküle.

Die Konzentration des Soles an Duodezyl-Pyridiniumchlorid beträgt am Knickpunkt der Kurven rund 0,2 Millimol, das ergibt nach der Loschmidt'schen Zahl ($6{,}06 \cdot 10^{23}$ Moleküle pro Mol) für 300 ccm des fünffach konzentrierten Soles (3,33 Millimol AgJ) $1{,}82 \cdot 10^{20}$ Moleküle mit einer Gesamtquerschnittsfläche von 38,2 m^2.

Eine Teilchengrößenbestimmung durch Auszählen im Ultramikroskop ergab für ein dem Sol Nr. 40 der Tabelle XVI parallel hergestelltes Sol, dessen Aufnahmewert also etwas oberhalb des Kurvenknickpunktes liegt, eine Größe der Teilchen von 42 $m\mu$ Kantenlänge, wobei die Teilchen als Würfel gedacht sind. Die Oberfläche eines Teilchens beträgt danach rund $1 \cdot 10^{-8}$ mm^2. Da das Sol nach der Teilchenzählung $5{,}4 \cdot 10^{14}$ Teilchen enthält, ergibt sich hieraus als Gesamtoberfläche aller Teilchen des Soles 5,4 m^2. Hierbei ist zu bedenken, daß ein Jodsilbersol ein polydisperses Sol ist und daher nur die größeren Teilchen ausgezählt werden. Die Gesamtoberfläche wird zu klein berechnet.

Man erhält also eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Gesamtoberfläche der Jodsilberteilchen und der Gesamtquerschnittsfläche der Duodezyl-Pyridiniumionen. Die oben ausgesprochene Vermutung, daß am Knickpunkt der Kurven Sättigung der Oberfläche eingetreten ist, erhält damit eine Stütze. Im Gebiet der Sättigung wären demnach die Jodsilberteilchen mit einer monomolekularen Schicht kationaktiver Ionen besetzt. Jedenfalls ist die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Oberflächen bemerkenswert.

Den weiteren Verlauf der Kurven mit ihrem linearen Anstieg könnte man auf zunehmende Aggregation der Duodezyl-Pyridiniumionen mit steigender Konzentration zurückführen. Die Leitfähigkeitsmessungen von Frotscher[56]) zeigen aber für das Duodezyl-Pyridiniumion erst bei einer Konzentration von ca. 10 Millimol pro 1000 ccm den Beginn der Aggregation. Dieses Konzentrationsgebiet wird aber von den Kurven gar nicht erreicht. Vielleicht ist aber die Aggregation der Grund, warum es nicht gelingt, für die höheren Homologen eine Adsorptionsisotherme für die Adsorption am Ultrafilter zu erhalten (s. Fig. 13) oder gar die Aufnahme durch Jodsilber, wenigstens mit der Ultrafiltrationsmethode, zu messen (siehe die unbrauchbaren Kurven für 14 C und 16 C der Fig. 14). Denn der Aggregationsbeginn liegt für das Tetradezyl-Pyridiniumion bereits bei einer Konzentration von ca. 2 Millimol, und für das Hexadezyl-Pyridiniumion gar bei ca. 1 Millimol, also bei Konzentrationen, die bei den Messungen angewandt wurden.

Um auch für die höheren Homologen brauchbare Werte zu erhalten, wurde versucht, die disperse Phase vom Disperionsmittel statt durch Ultrafiltration durch Zentrifugieren zu trennen.

---

[54]) J. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1868 (1917); eine zusammenfassende Darstellung des Gebietes der Oberflächenlösungen siehe bei A. Marcelin, Kolloid-Beih. **38**, 177 (1933); daselbst auch eine Literaturübersicht.

[55]) H. Freundlich, Kapillarchemie Bd. I (Leipzig 1930), 440.

[56]) H. Frotscher, loc. cit. Fußnote 44.

Die Sole sind aber so hoch dispers, daß nach sechsstündigem Zentrifugieren bei ca. 4000 Umdrehungen noch nicht die geringste Trennung zu erkennen war.

Die Tatsache, daß die Aufnahmekurven sowohl des verdünnten, wie des fünfmal konzentrierteren Soles weitgehend übereinstimmen (Kurven I und II der Fig. 15), zeigt für beide Sole gleiche Oberflächenentwicklung (selbstverständlich unter Berücksichtigung des Wertes m für die Ordinate $\frac{x}{m}$) und damit wohl gleiche Teilchengröße an. Die beobachtete stärkere Trübung des konzentrierten Soles ist demnach nicht auf einen geringeren Dispersitätsgrad, sondern lediglich auf die größere Konzentration zurückzuführen.

Die in der Einleitung erwähnte Oberflächenentladungstheorie von Schwarz[57]) sagt aus, daß der Primärvorgang bei der Belichtung die Verminderung der negativen Ladung der Oberfläche des Bromsilberkorns ist. Im folgenden soll untersucht werden, wie weit die Ergebnisse der photochemischen Versuche der vorliegenden Arbeit mit dieser Theorie in Einklang zu bringen sind.

DieVersuche mit reinen Bromsilbersolen unter Einschaltung des Entwicklungsvorganges (S. 324, **82**) sind, soweit es sich um durch Bromionen negativ geladene Sole handelte, Wiederholungen der Schwarz'schen Versuche und haben auch das gleiche Resultat. In Übereinstimmung hiermit befinden sich die Versuche mit durch kapillaraktive Anionen negativ geladenen Solen. Ausschlaggebend für das Verhalten dieser Sole gegen Reduktionsmittel ist tatsächlich die negative Ladung, gleichgültig, durch welche Anionen diese bedingt ist.

Sehr wichtig sind nun die Ergebnisse mit den durch kapillaraktive Kationen positiv geladenen Solen. Diese verhalten sich gegen Reduktionsmittel, wenn auch nicht quantitativ, so doch eindeutig qualitativ gerade umgekehrt, und liefern damit eine wesentliche Stütze der Anschauungen von Schwarz. Die in der Einleitung erhoffte Ergänzung der Schwarz'schen Versuche durch solche mit positiven Bromsilbersolen dürfte damit gelungen sein.

Die Versuche mit positiv geladenen Solen zeigen auch, daß folgender zunächst aufgetauchter Gedanke abwegig ist. Man könnte sich vorstellen, daß ebenso wie Belichtung die negative Ladung der Kornoberfläche aufhebt und damit das Bromsilber durch reduzierende Anionen entwickelbar macht, auch eine positive Ladung aufgehoben und reduzierende Kationen als Entwickler dienen könnten. Man erhielte so neue Photoschichten mit gegenüber den bisherigen Materialien vielleicht praktisch wertvollen anderen Eigenschaften. Die Versuche 3c und 3e der Tabelle IV lassen aber ein solches Verhalten nicht erkennen, sondern unterstreichen im Gegenteil die bei den anderen Versuchen erhaltene Anschauung der Wichtigkeit eben der negativen Ladung.

Auf S. 324, **82**, wurde die Beobachtung erwähnt, daß mit Silbernitratüberschuß hergestellte Jodsilbersole bei Anwesenheit kapillaraktiver Ionen durch Belichtung keine Veränderung erleiden. Jodsilber läuft am Licht nicht sichtbar an, d. h. das Gleichgewicht $2\,AgJ \rightleftarrows 2\,Ag + J_2$ ist weitgehend nach links verschoben. Durch Zusatz eines geeigneten Halogenakzeptors, der das freiwerdende Jod bindet, gelingt es, das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben, das Jodsilber also anlauflichtempfindlich zu machen. Als Akzeptor kann z. B. Silbernitrat oder Natriumnitrit dienen. Aus der erwähnten Beobachtung muß man den Schluß ziehen, daß ein Akzeptor nur dann als solcher wirken kann, wenn er vorher auf irgend eine Weise von der Oberfläche des Halogensilbers aufgenommen wird. Kapillaraktive Ionen verhindern dieses aber infolge ihrer eigenen starken Aufnahme.

Zu den Emulsionsversuchen ist zu bemerken, daß hier die Verhältnisse durch das Hinzutreten der Gelatinemizelle noch wesentlich komplizierter liegen als bei den reinen Bromsilbersolen. Das ist ja auch der Grund dafür, daß man immer mehr bestrebt ist, bei Untersuchungen über das photochemische Verhalten des Bromsilbers den Einfluß der Gelatine möglichst auszuschalten[58]). Die Emulsionsversuche hatten ja auch hauptsächlich nur den Zweck, zu prüfen, ob die Anwendung oberflächenaktiver Ionen bei der Emulsionsherstellung irgendwelche praktischen Vorteile bietet. Dies ist leider nicht der Fall. Es erfolgt durch oberflächenaktive Kationen weder die erhoffte Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit, noch eine Erhöhung der durch Erythrosin hervorgerufenen Farbenempfindlichkeit. Ein Einfluß auf die Gradation ist ebenfalls nicht festzustellen.

Die Entwicklungsbeschleunigung, die durch Duodezyl-Pyridiniumbromid in ausgeprägt starkem Maße beim Hydrochinonentwickler hervorgerufen wird, erinnert an diejenige von basischen

[57]) G. Schwarz, loc. cit. Fußnote 11.

[58]) G. Ollendorf und R. Rhodius, Z. wiss. Photogr. **35**, 81 (1936).

Farbstoffen, wie Lüppo-Cramer[59]) zuerst beschrieben hat. Dieser Forscher nimmt an, daß es sich bei der Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe um ein Analogon zu der ebenfalls von ihm beschriebenen[60]) Entwicklungsbeschleunigung durch Neutralsalze, wie Kaliumnitrat und Natriumsulfat, handelt. Lüppo-Cramer gibt hierzu folgende Deutung: die bei der Reduktion zunächst gebildeten Silberatome werden durch die ausflockende Wirkung der Neutralsalze und Farbstoffe koaguliert zu Silberkeimen einer solchen Größenordnung, daß sie die Entwicklung katalytisch beschleunigen können (s. **82**, 319). Liesegang[61]) gibt eine im Endeffekt ähnliche Erklärung: die zwischengelagerten Farbstoffteilchen verhindern die Silberteilchen am Verwachsen zu einer Größe, die nicht mehr als Katalysator für die Entwicklung wirksam ist.

Mit der Oberflächenentladungstheorie könnte man die Entwicklungsbeschleunigung durch Duodezyl-Pyridiniumbromid folgendermaßen deuten: Wie in der Einleitung ausgeführt, nimmt diese Theorie als primären Vorgang bei der Belichtung die teilweise Entladung der Oberfläche des Bromsilberkorns, als sekundären Vorgang die Bildung von Silberkeimen an. Treibt man nun die Entladung der Oberfläche durch Zufuhr positiver Ladungen weiter, so können die (negativen) reduzierenden Ionen des Entwicklers in stärkerem Maße an die Oberfläche gelangen. Durch die größere Menge der herantretenden Entwicklerionen erfolgt der Beginn, wie auch der Fortgang der Reduktion schneller. Hiervon unberührt wird die Reduktion durch die vorhandenen und die im Laufe der Reduktion gebildeten Silberkeime katalytisch beschleunigt.

[59]) Lüppo-Cramer, loc. cit. Fußnote 28.
[60]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **15**, 164 (1914); Photogr. Korresp. **50**, 464 (1914).
[61]) R. E. Liesegang, Photogr. Ind. **20**, Nr. 27 (1922).

Zusammenfassung.

1. Zur quantitativen Bestimmung der Aufnahme von Alkyl-Pyridiniumhalogeniden an Halogensilbersolen wird eine Ultrafiltrationsmethode mit Glasfritten angegeben. Für Duodezyl-Pyridiniumchlorid kann eine Adsorptionsisotherme für die Adsorption am Ultrafilter aufgestellt werden.

2. Die Messung der Aufnahme von Duodezylpyridiniumchlorid an Jodsilbersolen ergibt Kurven mit einem scharfen Podest. Bei geringen Konzentrationen erfolgt quantitative Aufnahme. Eine Berechnung der Gesamtoberfläche der Jodsilberteilchen des Soles und der Gesamtquerschnittsfläche der aufgenommenen und aufgerichteten Duodezyl-Pyridiniumionen ergibt für den Kurvenknickpunkt eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung dieser beiden Werte. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß am Knickpunkt der Kurve Sättigung der Oberfläche der Solteilchen erfolgt ist und die Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht von Duodezyl-Pyridiniumionen bedeckt ist.

* * *

Der Firma Böhme-Fettchemie-Ges. m. b. H. in Chemnitz danken wir auch hierdurch für die freundliche Überlassung des schwer zugänglichen Ausgangsmaterials und für die Möglichkeit, die reinen Produkte in großzügigster Weise in ihren wissenschaftlichen Laboratorien herzustellen.

Versuch einer Klassifikation der biologischen Kolloide, II.

Analyse und Bestimmung der Bindungsarten.

Von St. J. von Przyłęcki. (Eingegangen am 22. Januar 1938.)

(Aus dem Institut für physiologische Chemie der Piłsudski-Universität in Warschau.)

In dem ersten Teil dieser Abhandlung (1) wurde die allgemeine Klassifikation der Polykomponenten (P.K.) angegeben. In diesem Teil soll die Analyse der Arten der bindenden Kräfte vorgenommen werden.

I. Reaktionsarten.

Die wichtigsten Kolloide, Eukolloide sowie die physikalischen oder physikalisch-chemischen Kolloide, sind, vom rein chemischen Standpunkte betrachtet, Stoffe, die sehr reaktionsfähig sind. Im Gegensatz zur Mehrzahl der künstlich erhaltenen hochpolymeren Makromoleküle besitzen sie eine große Anzahl ganz verschiedener, stark polarer Gruppen, die sowohl in ionisierter als auch in unionisierter Form mit anderen Kolloiden und Mikromolekülen reagieren können (2).

Es ist deshalb verständlich, daß diese Kolloide im natürlichen Zustande nicht als freie Stoffe vorliegen. Sie bilden vielmehr stöchio-

metrisch definierte Verbindungen. Auch künstlich können solche Verbindungen erhalten werden. Die Bindungsfähigkeit der organisch-biologischen Kolloide erscheint von drei Seiten her von großem Interesse, nämlich 1. von der rein kolloidchemischen, 2. der biochemischen und 3. von der technologischen Seite her.

Die organischen Kolloide können in verschiedener Weise miteinander oder mit mikromolekularen Stoffen reagieren:

1. Sie können durch bestimmte Gruppen in hauptvalenz- und kovalenzartige Verbindungen eintreten. 2. Wenn die Kolloide verschieden geladene ionisierte Gruppen enthalten, können sie salzartige, heteropolare Verbindungen bilden. 3. Viele Biokolloide enthalten polare Gruppen, die nicht ganz abgesättigt sind und die miteinander Molekülverbindungen durch Nebenvalenzen geben können[1]). 4. Die Anwesenheit langer apolarer Kohlenwasserstoffketten erlaubt den Biokolloiden, rein kohäsionsartige Anlagerungen durch apolare Gruppen wie zwischen den Teilchen der Paraffine, Fette usw. zu bilden.

Außer den reinen 4 Formen der angegebenen Bindungsarten können zwei Kolloidteilchen bzw. ein Kolloid mit Makromolekülen gleichzeitig zwei oder mehrere Bindungsarten geben. So z. B. gibt ein Protein mit einer Polyose salzartige und Molekülverbindungen oder Kovalenz- und Molekülverbindungen.

In Analogie mit den ganz dissoziierten anorganischen Salzen wurde behauptet, daß in den salzartigen Kolloidverbindungen in verdünnten Lösungen die Ionen ganz voneinander unabhängig sind. Diese Analogie, auf die Eukolloide bezogen, ist, was deren Reagieren mit großen organischen Ionen anbelangt, nicht ganz richtig, und zwar aus zwei Gründen: 1. Eine Ionengruppe eines großen Teilchens kann bei der Reaktion mit einem anderen großen Molekül nicht mit vielen Teilchen bzw. Ionengruppen ihre Ladungen ausgleichen. Es entsteht vielmehr eine in der Richtung des entgegengesetzt geladenen Ions gerichtete Ladungsorientierung. So z. B. kann in dem Nuklein nicht jede NH_3-Gruppe des Proteins durch 6 PO-Ionen der Nukleinsäure, die in derselben Entfernung stehen, neutralisiert werden. Aus rein räumlichen Gründen ist in der Mehrzahl der Fälle bei dem Reagieren zweier Kolloidionen ein gerichteter Ladungsausgleich anzunehmen. Ein definiertes Ion wird durch ein anderes einzelnes Ion (im Fall von Gleichwertigkeit) neutralisiert. Die Erscheinung nähert die heteropolaren Bindungen der Eukolloide den kovalenzartigen Verbindungen. 2. Die beschriebenen Erscheinungen rufen noch eine weitere Änderung der salzartigen Verbindungen der Eukolloide hervor. Die einseitige Richtung und Ausgleichung der Ladungen ist die Ursache der Polarisation der Gruppen. Zu den rein elektrostatischen Kräften kommt noch die Polarisationsarbeit hinzu. Deshalb bildet eine ganze Anzahl von sogenannten salzartigen Verbindungen zwischen Biokolloiden eine Übergangsform zwischen heteropolaren und kovalenzartigen Bindungsarten.

II. Wird die Entstehung der Symplexe immer durch Adsorption hervorgerufen?

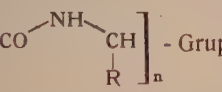
Die erste Frage, die man sich bei allen in kolloidem Zustande vorliegenden Stoffen stellt, ist die, ob die Komponenten miteinander gerade so reagieren wie die mikromolekularen Körper (4), oder ob sie durch Adsorption zusammentreten. Eine Antwort ist besonders bei den Systemen, in welchen alle Komponenten im Solzustande anwesend sind, schwer zu geben.

Es ist durch viele Autoren in der letzten Zeit versucht worden, den exakten räumlichen Bau der Biokolloide zu bestimmen. Es wurden meistens Hypothesen ausgearbeitet, die nur teilweise auf experimentell streng bewiesenem Material fußen. Es hat den Anschein, als ob die zwei Hauptbestandteile der lebendigen Materie, die als Eukolloide anwesend sind — die Proteine und Polyosen — variable Gestalt haben können, und zwar in Abhängigkeit von Art und Bedingungen.

Die röntgenometrischen und viskosimetrischen Untersuchungen sowie die Bestimmung der Dicke der monomolekularen Schicht, der Doppelbrechung und viele andere Untersuchungsmethoden zeigten, daß die Proteine sowohl die Gestalt der Fadenmoleküle als auch eine mehr oder weniger den Kugeln ähnliche Form haben können. Im Solzustande, wenn keine hydrodynamischen Ströme wirken, existiert eine große Anzahl der Proteine in Form von mehr oder weniger ungeordneten, gerollten Fäden, die der Kugelform ähneln können.

[1]) Wir gehen in dieser Arbeit nicht weiter auf die Einteilung der Molekülverbindungen ein. Als solche werden Verbindungen bezeichnet, bei deren Bildung die Hauptvalenzen weder gelöst noch neu gebildet werden. Die Molekülverbindungen umfassen auch die Hauptvalenzverbindungen von Briegleb (3). Die Molekülverbindungen in unserer Einteilung umfassen Verbindungen, die stöchiometrisch definierbar sind. Die Verbindungen, die von Briegleb (3a) Schwarmbildungen genannt werden, entstehen bei Biokolloiden meistenteils durch die Kohäsionskräfte der apolaren Gruppen.

Alle Proteine sind jedenfalls nach einem allgemeinen Schema gebaut: Sie entstehen durch das Anlagern einer verschiedenen Anzahl von Aminosäuren aneinander. Es bilden sich lange Fäden von



- Gruppen,

die entweder — dank der Drehbarkeit der C—C- und C—N-Bindungen — nach den Prinzipien der Statik (5) ihre Gestalt wechseln können (6), oder die durch die CO—NH-Gruppen aneinander gebunden werden und somit eine stabilisierte Gestalt behalten (7).

Heute nimmt die Mehrzahl der Autoren an, daß die kugeligen Proteine in die Fadenform übergehen können (8).

Die Polyosen sind nach Staudinger (9) nach verschiedenen Prinzipien gebaut. Die Zellulose bildet lange Ketten ohne etwaige Verzweigungen. Die Stärke und das Glykogen sind aus viel kürzeren Ketten gebaut, die außerdem durch Hauptvalenzen mit Seitenketten verankert sind.

Die biologisch wichtigen Kolloide können im Gegensatz zu den anorganischen Kolloiden bzw. mizellaren Kolloiden charakterisiert werden durch ihren Bau, der aus langen Ketten besteht. Zwei Dimensionen der Ketten liegen in der Größenordnung der Mikromoleküle (zwischen 10—20 Å). Die Biokolloide sind somit Stoffe, die nur in einer Dimension (der Länge) die typische kolloide Größe (10) besitzen. In dieser Weise geformte Stoffe können, wenn sie gänzlich im Solzustande anwesend sind, keine echten Oberflächen bilden. Die Atome werden wie in allen Mikromolekülen durch bekannte Kräfte zusammengehalten. Es existiert eigentlich keine Oberfläche so wie im kolloiden Gold, Silber, in den Fettemulsionen usw. Es ist deshalb schwer, hier von Oberflächenspannung und von Adsorption zu sprechen.

Auch in den Solen der kugeligen Proteine ist die Masse der Kugeln durch die Atome, die das Protein bilden, und durch eine große Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels erfüllt. Alle Atome sind drehbar (z. B. Razemisierung der Proteine in Laugen). Im Gegensatz dazu ist das Innere der Mizellen, z. B. der Fette, ausschließlich durch Fett ausgefüllt.

Dazu kommt noch ein wichtiger Unterschied zwischen den Eukolloiden und den bestbekannten anorganischen Kolloiden. In vielen Fällen können alle anwesenden reaktionsfähigen Gruppen der biologischen Eukolloide reagieren. Besonders in den Fällen der Fadenmoleküle ist diese Möglichkeit realisierbar. Die Makromoleküle reagieren wie Mikromoleküle nach den Gesetzen der Massenwirkung mit der Besonderheit, daß sie wie mehrwertige Säuren, Basen usw. wirken. So reagieren z. B. alle freien nachweisbaren COOH-Gruppen im Protein mit Basen und die NH_2-Gruppen mit Säuren (11). Weiter können alle in den Polyosen anwesenden freien COH-Gruppen azetyliert werden (12), während in den Mizellarkolloiden nicht alle Gruppen, sondern nur diejenigen, die die Oberfläche bilden, reaktionsfähig sind[2]). Die Sole der Proteine oder Polyosen verhalten sich in vielen Eigenschaften wie typische einphasige Systeme, wie echte Lösungen. Es kann aber nicht behauptet werden, daß im Solzustande alle Gruppen der Proteine und Polyosen immer umsetzungsfähig sind. Besonders bei kugeligen Proteinen ist dies nicht der Fall. Im Innern von stark geknäuelten Teilchen befindliche Gruppen können für bestimmte große Moleküle unzugänglich sein. Dasselbe kann für verschiedene Polyosen und Polykomponenten behauptet werden. Die Unmöglichkeit des Reagierens kann als eine Art von räumlicher Hinderung aufgefaßt werden.

Die räumliche Hinderung ist besonders dann möglich, wenn: a) die Kolloide sich nicht in gestreckter Form befinden; b) lange, nicht weit voneinander entfernte Seitenketten enthalten und c) wenn sie Verbindungen geben mit Teilchen, deren eine, zwei bzw. drei Dimensionen groß sind (13). In denjenigen Fällen, in welchen das Kolloidteilchen oder die entstandene Polykomponente eine stabile Gestalt annimmt, ist das weitere Reagieren einzelner innerer Gruppen unmöglich. In vielen Fällen aber können, dank der Gestaltänderung mit der Zeit, die räumlich geschlossenen, inneren Gruppen in die äußeren übergehen und somit reagieren. Diese räumliche Hinderung ist besonders bei der Reaktion zwischen zwei Kolloiden möglich, z. B. zwischen Protein—Protein oder Protein und Polyose. In dieser Weise ist das Einteilen der Gruppen in äußere und innere [Haurowitz (14)] richtig. Man darf aber nicht vergessen, daß in vielen Fällen eine in einem Moment als äußere angesehene Gruppe im nächsten Moment eine innere wird und vice versa die inneren in äußere übergehen. Dies ist besonders bei den labilen Proteinen der Fall.

Diese räumliche Hinderung entsteht bei vielen Polykomponenten wegen a) der flächen-

[2]) Es ist zu bemerken, daß auch eine Anzahl von Ausnahmefällen bekannt ist, wie z. B. Ton oder Permutit-Sole, bei denen alle aktiven Gruppen reaktionsfähig sind.

artigen Anlagerung eines Kolloids an das andere, oder b) durch das Entstehen von langen Verzweigungen — Seitenketten — wie z. B. im Glykogeno—Protein (15).

Alle diese Arten der räumlichen Hinderung ähneln aber den gut bekannten Hinderungen, die besonders in der Chemie der cyklischen Stoffe bekannt sind. Sie sind qualitativ nichts Neues. Die inneren Gruppen sind in Makromolekülen für manche Stoffe zugänglich, und zwar hängt das von der Gestalt und Größe der in Bindung tretenden Teilchen ab. Kleine Moleküle, die frei sind von Verzweigungen, können leicht auch mit den inneren Gruppen reagieren. Als Beispiel können die COO—NH_3-Gruppen der Proteine dienen.

Außerdem besteht heute kein Zweifel, daß eine große Anzahl von Reaktionen zwischen zwei Kolloiden durch Haupt- und Nebenvalenzen zustande kommt. Diese Reaktionen verlaufen zwischen zwei Kolloiden identisch wie zwischen Mikromolekülen mit gleichen Baugruppen (16). In vielen Fällen sind die Regeln (p_H-Grenzen der Bindung, Salzwirkung, Reaktionsmechanismus) identisch. In allen diesen Fällen ist die Reaktion eine echte chemische und hat mit der reinen Adsorption nichts zu tun.

Alles ändert sich selbstverständlich, wenn das Sol in Gel übergeht. Dann reagiert es, indem es auf seiner Oberfläche verschiedene Stoffe adsorbiert. Die Adsorption kann verschiedener Natur sein, denn ihre Art und Form hängt von den die Oberfläche bildenden Gruppen ab. Die Verschiedenheit der in den Biokolloiden anwesenden Gruppen ermöglicht eine Entstehung sowohl rein physikalischer als auch elektrostatischer oder rein chemischer-kovalenzartiger Adsorption.

Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nimmt man an, daß die Mehrzahl der Biokolloide in der lebenden Materie im Solzustande, d. h. fein dispergiert vorliegt. Die Reaktionen, in welche die Biosole eintreten, sind nach der hier vertretenen Auffassung keine Adsorptionsreaktionen; sie unterliegen vielmehr denselben Gesetzen wie die Reaktionen der mikromolekularen Stoffe. Außerdem aber entsteht eine Adsorption auf den Mizellen der Biokolloide, die sowohl aus Lipoiden oder den Gelen der Eukolloide bestehen.

In der Tabelle I ist die Einteilung der Mehrstoffe nach den bindenden Kräften angegeben[3]).

Tabelle I.

Symplexe[4]) = Polykomponenten.

↙	↓	↓	↘	↘
1. Salzartige heteropolare S.	2. Kovalenzartige S.	3. Molekülverbindungen durch polare Gruppen.	4. Schwarmbildungen durch rein apolare Gruppen.	Gemischte Symplexe, die gleichzeitig durch zwei oder drei Bindungsarten gebunden sind.

III. Methoden, die zum Nachweis der Entstehung von Symplexen anwendbar sind.

In vielen Fällen ist das Entstehen von Symplexen im Solzustande schwer nachweisbar. Nur in einigen Fällen können rein chemische Methoden aus der klassischen organischen Chemie zum Nachweis angewandt werden. Es müssen vielmehr physiko-chemische oder rein physikalische Methoden benützt werden. In den bis jetzt in unserem Institut ausgeführten Untersuchungen werden folgende Methoden gebraucht.

A. Für typische hochdisperse Sole:

I. Chemische Methoden: 1. Nachweis der Entstehung neuer Gruppen. 2. Quantitative Analyse der anwesenden Gruppen, ihr Verschwinden [z. B. der COO^--, NH_2-, OH-, C = O-Gruppen] oder Entstehen. 3. Analyse der bei Änderung des Lösungsmittels oder bei Zugabe eines neuen Lösungsmittels entstandenen Ausfällung, falls das neue Lösungsmittel den einen oder die beiden Ausgangsstoffe löst. 4. Analyse der in Lösung gebliebenen Stoffe in einem Lösungsmittel, in dem nur die eine Komponente löslich ist.

II. Physiko-chemische bzw. physikalische Methoden: 1. Viskosimetrie. 2. Kryoskopie. 3. Polarimetrie. 4. Löslichkeitsänderung. 5. Refraktometrie. 6. Interferometrie. 7. Spektrographie. 8. Ultrafiltration. 9. Ultrazentrifu-

[3]) Für die Mehrstoffe (P.K.) wurden verschiedene Benennungen: Symplexe (51), Polykomponenten (1), Cenapse (45) vorgeschlagen. Die älteste war Symplexe, die am Anfang durch R. Willstätter als Synonyme der Molekülverbindungen der Biokolloide gebraucht wurde. Dieses Wort wurde aber von vielen Autoren zur Bezeichnung aller Mehrstoffe gebraucht. R. Willstätter akzeptierte schriftlich meinen Vorschlag, den Namen Symplexe für alle P.K.-Mehrstoffe zu gebrauchen.

[4]) Es wird nur die Einteilung nach den Bindungskräften angegeben. Die allgemeine Einteilung wurde im ersten Teil (1), S. 130, angegeben.

gierung[5]). 10. Ultramikroskopie. 11. Kristallisation. 12. Kataphorese. 13. Elektrotitration. 14. Leitfähigkeitsmessung. 15. Nephelometrie. 16. Farbenänderungen. Außerdem werden vorgeschlagen: 17. Chromatographie. 18. Dipolmomentmessungen und andere bei der Bestimmung der Molekülverbindungen anwendbare Methoden.

III. Eine sehr wertvolle und wichtige Methode besteht im Vergleichen des Verhaltens künstlicher Verbindungen, die aus Mikromolekülen entstehen, mit denen, die aus Mikromolekülen ähnlichen Baues zusammengesetzt sind. Es ist zwar beobachtet worden, daß die Makromoleküle weniger stabile und mit chemischen Mitteln schwerer nachweisbare Molekülverbindungen geben; es gelingt aber durch physikalische oder physiko-chemische Methoden, diese Verbindungen nachzuweisen (z. B. durch Analyse der Absorptionsspektren).

Die Ausarbeitung dieser Methode erlaubt nicht nur, den Beweis der Existenz der Bindung zu erbringen, sondern auch die beteiligten Gruppen zu bestimmen.

B. Im Gelzustande:

1. Entstehung und Analyse der Ausfällungen. 2. Analyse der Adsorbate bzw. der Konzentrationsänderungen der im Solzustande anwesenden Komponenten. 3. Röntgenometrie. Es wurden auch die in A I. und II. angegebenen Methoden angewandt.

Selbstverständlich kann ein positives Resultat als Nachweis einer Bindung dienen. Im Gegensatz dazu ist ein negatives Resultat, das mit einer von diesen Methoden erhalten wird, noch kein Beweis dafür, daß die Komponenten keine Affinität zueinander besitzen. Ergibt z. B. eine Messung keinen Unterschied zwischen der Viskosität einmal der Summe der Komponenten A und B und anderseits ihrer Mischung, so ist das kein Beweis, daß eine entsprechende Verbindung nicht doch zustande kommt. Um das negative Verhalten nachzuweisen, müssen mehrere Methoden, die verschiedene Eigenschaften in Betracht ziehen, angewandt werden.

Die angegebenen Methoden erlauben oft, nicht nur die Existenz der Verbindung nachzuweisen, sondern auch die Art der Bindung zu bestimmen. So können z. B. die Viskositätsbestimmungen beim Reagieren von zwei Fadenmolekülen Aufschluß geben, ob die Verbindung durch eine Gruppe (mit Fadenverlängerung oder Seitenkettenentstehung) oder viele Punkte mit der ganzen Länge der Fäden zustande kommt (15) nach dem Schema I.

Schema I.

Bindung durch eine Gruppe.

Bindung durch viele Punkte.

Die Nephelometrie kann demselben Zweck dienen. Gleichzeitig läßt sich durch die Bestimmung der Änderung des Trübungsgrades ermitteln, welche Komponente die äußere Schicht bildet.

Die Kataphorese ermöglicht die Feststellung, welche Gruppen und wieviel von ihnen in Bindung treten. So wurde z. B. in dem Amyloso-Guanidin eine starke Wanderung zur Kathode beobachtet, die beweist, daß in dieser P.K. noch eine freie Kationengruppe vorhanden sein muß (17). Auch die Polarimetrie kann uns in vielen Fällen orientieren, was für eine Verbindungsart vorliegt. Während bei der Entstehung von Verbindungen zwischen Hexose-Phosphorsäure und Guanidin oder Glykogen und Guanidin bei p_H 5 — bei dem salzartige Verbindungen entstehen — keine Änderung von α_D beobachtet wird, gibt Amyloso—Guanidin-Bildung bei p_H 8 oder 9 starke Änderung von α_D, die weit außerhalb der Fehlergrenzen liegt (18). Weitere Beispiele werden in den nächsten Kapiteln angeführt.

IV. Analyse der Bindungsart.

Die Biokolloide treten dank der großen Verschiedenheit der Gruppen, die sie enthalten, in sehr verschiedene Verbindungen miteinander oder mit mikromolekularen Stoffen zusammen. Bei der Analyse der Bindungsart handelt es sich somit um eine Aufklärung folgender Fragen:

1. Erfolgt eine typische chemische Reaktion oder eine Adsorption im allgemeinen Sinne des Wortes?

2. Was für eine Bindungsart liegt vor: salzartige, kovalenzartige, Molekülverbindung oder Bindung durch apolare Gruppen?

[5]) Diese Methode wurde in dem Institut von Prof. The Svedberg angewandt (52).

3. Welche Gruppen sind an der Bindung beteiligt? Bei den Proteinen kann die Frage vorliegen, welche von den Aminosäureresten und welche Gruppen dieser Reste in die Bindung eintreten. Bei den Polyosen können es die C—OH-, C—O—C-, C(=O)-, COOH-, NH_2- usw. Gruppen sein.

Wie groß die Zahl der Reaktionsprodukte zwischen zwei Kolloiden sein kann, mögen die in der Tabelle II angegebenen Beispiele zeigen.

Diese Beispiele beweisen, daß die P.K. den verschiedensten Bindungsarten angehören. Interessanterweise ist die Anzahl der Verbindungen, die durch elektrostatische Kräfte zustande kommen — was in den anorganischen Kolloiden so oft der Fall ist —, bei den Biokolloiden in der lebendigen Materie nur sehr klein.

Wie ersichtlich, kann dasselbe Protein in Abhängigkeit vom p_H und anderen Bedingungen mit derselben Polyose in sehr verschiedene Verbindungen eingehen. Dieselbe Bindungsart kann aber auch durch verschiedene Gruppen zustande kommen. So z. B. können die esterartigen Verbindungen durch das Reagieren der OH-Gruppen der Proteine und der COOH-Gruppen der Polyose oder der COOH-Gruppen der Proteine und OH-Gruppen der Polyose zustande kommen. Besonders groß ist die Verschiedenheit der Mehrstoffe, die durch Kovalenzkräfte entstehen. In Abhängigkeit von der Art der bindenden Gruppen resultieren Symplexe, deren Resistenz gegen verschiedene Reagenzien, Löslichkeit usw. sehr verschieden sein können.

Wir wollen die Analyse der 3 Punkte getrennt besprechen und die Methoden zur Bestimmung des Baues der Mehrstoffe angeben.

Tabelle II.

I. Protein + Polyose:

Salzartige	Kovalenzartige	Molekülverbindung	Schwarmbildungen durch apolare Gruppen nicht vorhanden; sie sind nicht möglich.
Protein NH_3+ PO-Polyose	Protein COOH COH Polyose	Protein = OH—C—O—C Polyose	
Protein NH_3+ COO-Polyose	Protein COH COH Polyose		
Protein NH_3+ SO_3-Chondoitin. Schwefel S.	Protein NH_2 C(=O) Polyose	Protein C=NH_2 / NH / R COH Polyose	
Protein COO^--NH_3 Glukosamin (frei oder in Polyose)	Protein NH C—OH Polyose		
	Protein COOH NH_2 Polyose		
	Protein NH_2 COOH Polyose		
	Protein COH COOH Polyose		
	Protein NH_2 PO_3-H Polyose		

II. Protein + Lecithin:

Noch nicht erhalten		Apolare Reste der Aminosäuren	Reste der Fettsäuren
Protein NH_3^+ PO-Lecithin	Protein COOH C—O—C Lecithin		
Protein COO^- $+N(CH_3)_3$	Protein NH_2 PO-		

1. Unterscheidung zwischen typischer chemischer Reaktion und Adsorption.

Das Problem wurde schon im vorigen Abschnitt besprochen. Die Entscheidung kann entweder durch Bestimmung des Dispersionsgrades oder der Bestimmung des Reaktionsverlaufes in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponenten getroffen werden.

Für verschiedene Systeme konnte die optische Analyse als ein Maß des Zustandes der Kolloide vor und nach der Reaktion und somit der Änderung der Dispersion dienen. Sowohl Nephelometrie als auch Ultramikroskopie wurden angewandt.

Nephelometrie. In vielen Systemen, deren Trübungsgrad sehr gering ist (z. B. Gelatine bei 40°, Clupein) wird nach Zusatz der zweiten reagierenden Komponente (gut dispergiertes Glykogen, Dextrine) keine Trübungsänderung beobachtet. In anderen Fällen aber entstehen Verbindungen, deren Trübungsgrad größer oder geringer als derjenige der Summe der einzelnen Stoffe ist. Geringer ist der Trübungsgrad der Verbindungen: Euglobulin + Dextrin oder Euglobulin + Glykogen, größer der Verbindungen: Euglobulin—Stärke, Euglobulin—Amylose.

Die Ultramikroskopie erlaubt den Dispersionsgrad der Komponenten exakter zu bestimmen. Sie ermöglicht, das Entstehen von Amikronen oder Submikronen festzustellen. In einigen Fällen gelingt es zu beweisen, daß die Entstehung von Verbindungen keine Änderung des Bildes im Ultramikroskop hervorruft (z. B. beim Dextrino—Gelatine, Glykogeno—Clupein). In vielen Fällen wurde im Gegensatz dazu die Entstehung von Submikronen beobachtet. Oft treten Trübungen auf bis zu grobdispersen Suspensionen.

Bestimmung des Reaktionsverlaufes in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponenten. In vielen Fällen wurde bei der Analyse der Bindungsart das Verhältnis der Komponenten der Verbindung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration im System bestimmt. Die Analysen der Mehrstoffe wurden in verschiedener Weise ausgeführt. In einigen Fällen wurde die Zusammensetzung der im Solzustande entstandenen P.K. bestimmt. Dazu wurden indirekte physiko-chemische Messungen angewandt. In anderen Fällen wurde entweder direkt der entstandene Niederschlag analysiert oder die P.K. durch Änderung des Lösungsmittels ausgefällt und untersucht. In der Mehrzahl der Versuche wurde die Konzentration der beiden Komponenten geändert und verschiedene Konstitutionsänderungen durch den Wechsel der Konzentration der Komponenten beobachtet. Der erste Grenzfall ist die Entstehung von P.K., in denen die einzelnen Komponenten nach rein stöchiometrischen Verhältnissen vorliegen. Der zweite ist das Auftreten von Ausfällungen, deren Zusammensetzung den Regeln der Adsorption entspricht.

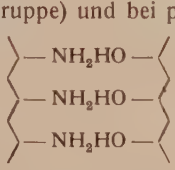
Rein stöchiometrische Verhältnisse bestehen bei allen Reaktionen zwischen zwei Solen, wenn die Bindung eine kovalenzartige oder salzartige ist. Sehr oft wurden gleiche Verhältnisse bei den Molekülverbindungen beobachtet. Als Beispiele solcher Symplexe mit stöchiometrischen Verhältnissen der Komponenten können die Verbindungen Clupein—Dextrin, Clupein—Amylose, Clupein—Glykose, weiter Myosinsol—Dextrin dienen (19). Unabhängig von der Konzentration der Komponenten entsteht beim Polyoso—Clupein eine Verbindung, die 80 Proz. Polyose und 20 Proz. Clupein enthält. Bei künstlichem Polyoso—Kreatinin, Polyoso—Guanidin wurden ähnliche Verhältnisse beobachtet.

Als ein weiterer Beweis können die Verbindungen Polyose—Tyrosin dienen (20). Es bilden sich P.K., die 20 Proz. oder 40 Proz. Polyose enthalten. In den Fällen der Polyoso—Tyrosine entstehen bei nicht ausreichender Polyose-Konzentration Symplexe von verschiedener Konstitution.

Bei den P.K. ist es überhaupt schwer möglich, Verbindungen mit exaktem stöchiometrischem Verhältnis der Komponenten zu erhalten. Die P.K. müssen als mehrwertige Säuren, Basen, Alkohole, Amide ... usw. aufgefaßt werden. Die an reaktionsfähigen Gruppen reichen Kolloide enthalten solche, die oft intramolekular abgesättigt sind. Weiter können einzelne Gruppen in verschiedenem Zustande existieren, so z. B. die Karboxyl- und Aminogruppen in dissoziiertem und undissoziiertem Zustande. Wenn solche Stoffe miteinander reagieren, können sich Verbindungen ergeben, in denen zwei Moleküle entweder durch eine einzige Gruppe oder durch viele identisch miteinander verbunden sind.

So existiert z. B. in den Systemen Clupein—Glykogen bei p_H 3 oder 4 eine Verbindung (21):

Protein NH_3^+ $^-$OP-Glykogen (Bindung durch eine Gruppe) und bei p_H 8 oder 9 (22)



(Bindung durch viele Gruppen).

Bei dem ersten Typus ist die Bindung stark vom Zustand der Gruppen abhängig. Bei p_H-Änderung vergrößert sich, indem die NH_2-Gruppen in NH_3 übergehen, die Anzahl der mit den Proteinen verbundenen Komponenten. Als Beweis können die schönen Untersuchungen über die Säure- und Basenbindung der Proteine oder den Einfluß der p_H-Änderung auf die Zusammensetzung der Proteine dienen.

Da die Kolloide Verbindungen von variabler Zusammensetzung A_1B_1—AmB_1—A_1Bn geben können, stellen sie nur selten Verbindungen von

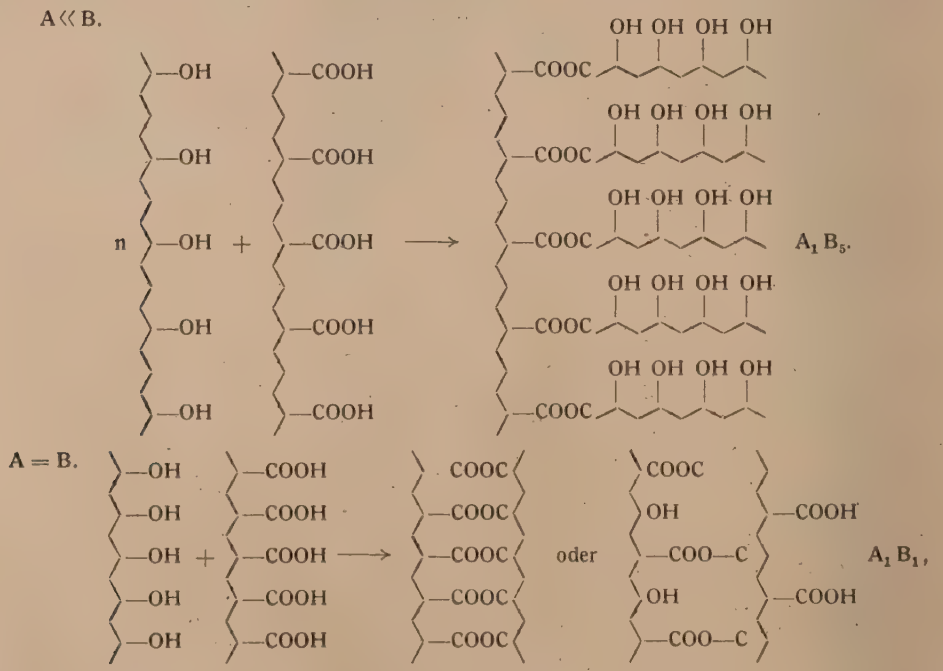
unvariablem stöchiometrischem Verhältnis dar. Statt dessen sind sie imstande, stöchiometrische Verbindungen nach den Prinzipien multipler Proportionen zu bilden. So z. B. gibt bei p_H 4 oder 5 das Clupein, das im Prinzip ca. 15 reaktionsfähige NH_3-Gruppen enthält, mit dem Glykogen Verbindungen zwischen Gl_1Cl_1 bis zu $Gl_{12}Cl_1$. Meistensteils aber entstehen bei geringen Glykogenkonzentrationen Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung, z. B. von Gl_2Cl_1, Gl_3Cl_1 usw. Dasselbe konnte für die Nukleine festgestellt werden, indem Verbindungen von der Zusammensetzung: Ovalbumin, Nukleinsäure bis $Ov_1N.S._{30}$ erhalten wurden (23).

Auch bei hauptvalenzartigen Verbindungen zwischen Seralbumin und Polyosen existieren Verbindungen, die zwischen <1 bis ca. 10 Proz. Polyose enthalten, obwohl in diesem Fall die Reaktion eine klassische hauptvalenzartige ist. Die Komponenten, die verschiedene Mengen von Polyose enthalten, sind gut durch Fraktionieren trennbar (24).

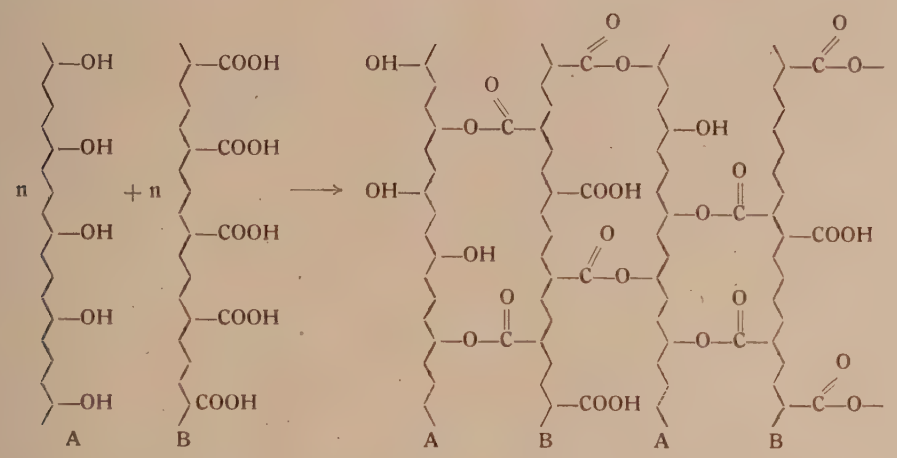
Bei dem zweiten Typus von Verbindungen, in welchen die Komponenten gleichzeitig durch eine große Anzahl identischer Gruppen miteinander verbunden sind, ist das Verhältnis der einzelnen Komponenten noch stärker veränderlich. Beispiele solcher durch viele Gruppen verbundener P.K. finden wir in den Symplexen von Polyoso-Proteinen, z. B. Amyloso—Clupein, Amyloso—Serumalbumin. Ähnliche Verbindungen können aber auch durch Kovalenzkräfte entstehen. Es genügt, hier die Beispiele von Estern, mehrwertigen Alkoholen (z. B. Polyosen) und vielwertigen Säuren anzugeben (25). Die auf verschiedene Weise erhaltenen Verbindungen zeigen schematisch folgende Konstitution, wenn wir mit B den mehrwertigen Alkohol und mit A die Säure bezeichnen.

Diese Verbindungen mit verschiedenen Konstitutionsverhältnissen können mit Dextrin—Polyakrylsäure, Glukose und Zitronensäure, Pepton—Triose erhalten werden. Durch die Analyse der freien OH- oder COOH-Gruppen lassen sich die Verhältnisse der Komponenten bestimmen. Alle diese Beispiele zeigen, wie viele Möglichkeiten es gibt und wie groß die Anzahl der Verbindungen ist, die zwischen zwei Komponenten entstehen können, deren Eigenschaften ganz verschieden sind (z. B. die Löslichkeit in H_2O, organischen Lösungsmitteln). Das Entstehen von Verbindungen vom Typus n(BA) führt zu Mizellen, die sich in drei Dimensionen vergrößern und Stoffe bilden können, die ganz unlöslich sind.

Die zitierten Beispiele mögen als Beweis dafür dienen, wie schwer es ist, Eukolloide auch bei rein kovalenzartigen Bindungen in konstanten stöchiometrischen Proportionen zu erhalten. Das ist aber das Typische für diejenigen Stoffe,

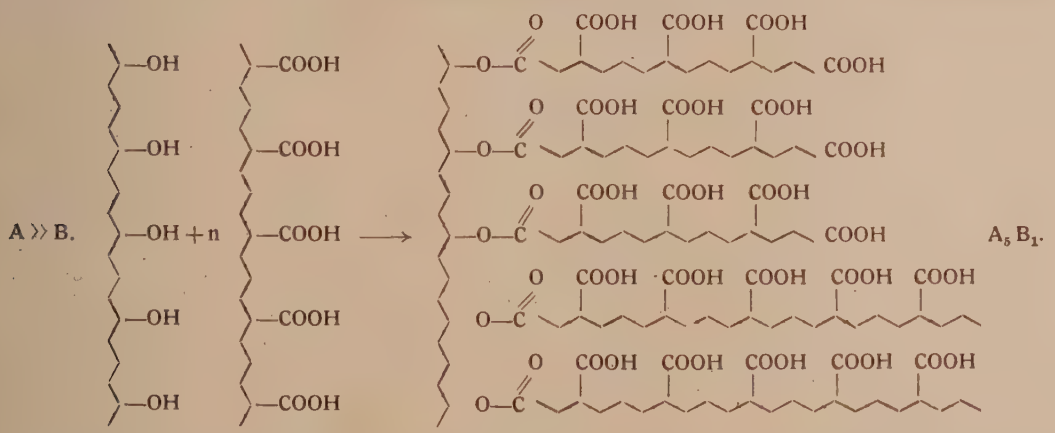


aber auch



A_2B_2, bis n (A B).

In dem letzten Fall können Verbindungen von dem Typus $n(A_1B_1)$, $n(A_1B_2)$ usw. entstehen.



die in einem Teilchen viele identische reaktionsfähige Gruppen enthalten.

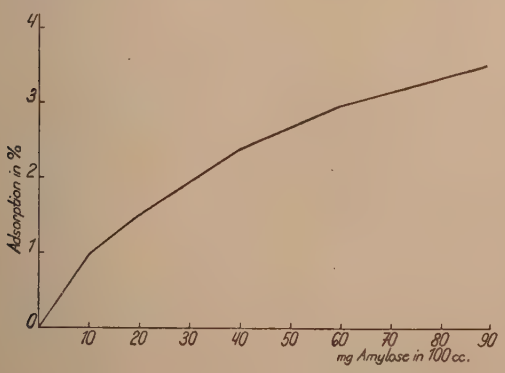


Fig. 1

In einigen Fällen konnten wir schöne Adsorptionsisothermen erhalten (26), so z. B. in den Systemen Amylose—Euglobulin und Kasein—Amylose (Fig. 1). Interessanterweise entstehen solche Bindungen nach den Adsorptionsregeln, wenn die eine Komponente sich im Gelzustande befindet. Mit den Adsorptionsisothermen identische oder ähnliche Kurven wurden nur in denjenigen Fällen erhalten, in welchen durch die optische Methode das Vorkommen von Submikronen oder gröberen Suspensionen von Anfang oder während des Versuches nachgewiesen wurde.

2. Bestimmung der Bindungsart.

1. Kohäsionsartige Bindungen durch apolare Gruppen. Eine große Anzahl der bio-

logischen Eukolloide enthält reine apolare Gruppen, die imstande sind, sich an andere mit apolaren Gruppen versehene Stoffe anzulagern. Es können auf diese Weise Adsorptionen der hydrophilen Kolloide auf hydrophoben oder vice versa unter Emulsionsbildung entstehen. Es können aber auch durch Apposition entstandene P.K., die im Solzustande existieren, erhalten werden (27). Die letzteren Fälle sind möglich, wenn einzelne Teilchen hydrophober Stoffe sich an die Teilchen der hydrophilen anlagern, wie z. B. im System Protein—Öl oder Protein—flüssiges Paraffin.

Die kohäsionsartigen Anlagerungen charakterisieren sich durch die leichte Trennbarkeit der Komponenten bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel. Als allgemeine Regel wurde in unserem Institut angenommen, daß diese Anlagerungen durch alle die unspezifischen Lösungsmittel trennbar sind, in welchen nur die eine Komponente löslich ist. Frl. Hofer (28) hat eine große Serie von Versuchen ausgeführt, um diese Behauptung zu bestätigen. Als biologische Eukolloide wurden verschiedene Proteine (Ovalbumin, Serumalbumin, Kasein, Edestin) angewandt, als hydrophobe Stoffe dagegen flüssiges Paraffin, Ligroin, höhere Alkohole, Benzol, Xylol und Äther. Diese apolaren Stoffe wurden an Proteine gebunden, indem sie in Alkohol, Äther, Petroläther gelöst und dann zu der Proteinlösung unter stetigem Schütteln in feinem Strom zugesetzt wurden. Das organische Lösungsmittel wurde in den meisten Fällen abgedampft. Das Protein wurde dann zwei- bis dreimal mit $(NH_4)_2SO_4$ oder durch p_H-Änderung ausgefällt und im Wasser gelöst, getrocknet und auf die Anwesenheit der zugesetzten Stoffe geprüft. Ein Teil wurde im Soxhletapparat mit Äthanol, Äther, Ligroin oder Benzol extrahiert und analysiert.

Die erhaltenen Resultate beweisen, daß alle Symplexe, die durch das Aneinanderlagern der Komponenten durch apolare Reste entstehen, von allen Lösungsmitteln, in welchen die eine Komponente löslich ist, vollständig gespalten werden (Tabelle III).

Tabelle III.

Symplex	Das Protein enthält die in organischen Solventien lösliche Komponente in Proz.: nach Äther	Petroläther	Benzolextraktion
Ovalbumin + Paraffin	g.s.*) < 0,1	< 0,1	< 0,2
	g.l.**) < 0,1	< 0,1	
Ovalbumin + Benzol	g.s. < 0,1	< 0,1	
	g.l. < 0,1	< 0,1	
Ovalbumin + Ligroin	g.s. < 0,1	< 0,1	
	g.l.		
Ovalbumin + Olivenöl	g.s. < 0,1	< 0,1	
	g.l. 2,4	2,8	
Ovalbumin + Ölsäure	g.s. < 0,1		
	g.l. 2,0—8,1	5,3	

*) Der apolare Stoff wurde mit der Proteinlösung geschüttelt.
**) Der apolare Stoff wurde zum Protein als Lösung zugesetzt.

Diese allgemeine Regel besitzt Ausnahmen, und zwar in folgenden Fällen: 1. Appositionen durch apolare Gruppen zweier Stoffe, die in keinem Lösungsmittel spaltbar sind.

a) Aneinanderlagerung von zwei Stoffen, die in Lösungsmitteln von geringer D.K. unlöslich sind. Als typisches Beispiel können Aneinanderlagerungen zweier Proteine, die reich an apolaren Aminosäureresten sind, dienen. Solche Körper können sich mit ihren apolaren Resten an die Teilchen des gleichen Proteins anlagern oder an ein anderes an apolaren Gruppen reiches Protein. Solche reinkohäsionsartigen Assoziate sind durch keine Lösungsmittel trennbar. Zwar entsteht in einigen Fällen ein Spalten der kohäsionsartigen Anlagerungen; die einzelnen Komponenten gehen aber nicht in Lösung. Wir konnten uns überzeugen, daß die an apolaren Aminosäureresten reichen Proteine in Benzol, Äther, Ligroin quellen. Wenn man das optische Bild der Suspension betrachtet, bekommt man den Eindruck, daß eine Anzahl von Seitenketten in Lösung gegangen ist.

Es hat den Anschein, als ob die Proteinteilchen in Wirklichkeit durch verschiedene Gruppen miteinander verankert wären: durch apolare wie auch durch polare wie COO^-, NH_3^+, CONH. Das Lösungsmittel, in dem diese Grup-

pen löslich sind, trennt nur die Anlagerungen der apolaren Reste — die starken chemischen Bindungen bleiben unberührt.

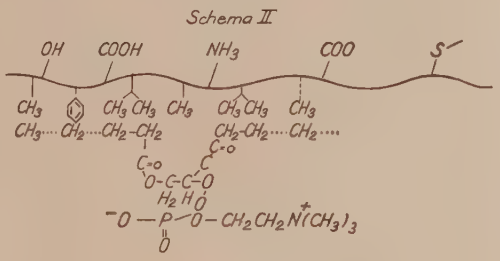
Wenn das Protein durch bestimmte Angriffe verändert wird und dadurch die Anzahl der polaren Gruppen sich vermindert, entstehen Proteinderivate, die in organischen Lösungsmitteln viel leichter, im Wasser dagegen viel schwerer löslich sind. Das desamidierte Kasein oder Kaseinpepton kann durch Formolbehandlung und Esterifizieren seiner COOH-Gruppen in eine Form übergehen, die in Wasser schwer löslich ist. Das in die hydrophobe Form übergeführte Protein oder Pepton gibt ein Gel, das bei Null Grad sowohl in Säuren, Laugen als auch in Salzlösungen sehr schwer löslich ist. Dieses veränderte Protein adsorbiert Kasein. In organischen Lösungsmitteln wird das hydrophobe Pepton aufgelöst und vom Kasein abgetrennt.

Eine rein apolare Bindung zwischen stärker hydrophilen Kolloiden ist sehr selten. Diese Fälle können somit bei der Bestimmung der Bindungsart nicht in Betracht gezogen werden. Sie verhindern aber, bei der Entstehung von P.K. in allen Fällen zu entscheiden, ob die Bindung nur durch polare Gruppen oder auch durch apolare Reste zustande kommt. Dies ist z. B. bei vielen Koagulationen der Proteine der Fall. Auch diese Frage könnte bei Anwendung anderer Methoden beantwortet werden.

b) Entstehung von dicht ausgefüllten Schichten hydrophiler Stoffe auf hydrophoben. Dieser Fall kommt beispielweise bei der Adsorption der Proteine an fein dispergierten Emulsionen apolarer Stoffe wie Benzin vor. Die die äußere feste Membran bildende Proteinschicht kann unter bestimmten Bedingungen ein großes Hindernis für das organische Lösungsmittel beim Eindringen in das Innere der hydrophoben Phase bilden. So entstehen stabile Emulsionen, aus denen auch beim nicht vollständigen Trocknen der Systeme die apolare hydrophobe Komponente nicht extrahierbar ist. Nur durch bestimmte Angriffe kann man die feste Proteinmembran vernichten. Es geschieht dies z. B. durch mechanische Angriffe (29) (Druck), niedrige Temperatur (Kryolyse) (30) oder durch vollständiges Trocknen. Auf diese Weise wird das Innere der Emulsion frei und das Lösungsmittel kann wirken.

c) Stark polare Stoffe, deren eines Teilchenende rein apolar ist, können mit hydrophilen Stoffen Anlagerungen geben, in welchen alle äußeren Gruppen beider Teilchen hydrophil sind. So könnte z. B. das Lezithin theoretisch solche Schwarmbildungen mit Proteinen ergeben nach dem Schema II.

Schema II.



In dieser Weise wurde das Lösungsmittel verhindert, in das Innere des P.K. einzudringen, die apolaren Gruppen zu umhüllen und das Lezithin zu lösen. Solche Fälle könnten aber nicht in den Systemen vorkommen, in denen die Komponenten sich im Solzustande befinden. Dies ist nur bei Emulsionen möglich. Bei Auswahl von bestimmten Lösungsmitteln mit größeren D.K. könnten auch diese Bindungen zerlegt werden. Beispiele dieser Art wurden bis jetzt noch nicht beobachtet und bearbeitet[6]).

d) Ein im Prinzip ähnlicher Fall ist die räumliche Hinderung. Sie kann durch die Anlagerung eines großen hydrophoben Teilchens an ein Protein entstehen, das sich zunächst in der Form einer langen ausgezogenen Kette befindet. Durch das weitere Behandeln kann das Protein in die knäuelartige kugelige Form übergehen und das hydrophobe Teilchen im Innern einschließen. Dieses kann nun, obwohl die Anlagerung durch apolare Gruppen entsteht, aus den Proteinmolekülen durch organische Lösungsmittel nicht mehr herausgelöst werden, und zwar aus rein stereochemischen Gründen. Auch dieser Fall wurde experimentell noch nicht bestätigt.

e) Das hydrophobe Teilchen könnte endlich im Proteinteilchen, das noch teilweise hydratisiert ist, eingesperrt werden.

2. Als weitere Begrenzung der Regel könnte die Spaltung der Polykomponenten, die durch ionisierbare Gruppen oder durch Nebenvalenzen verbunden sind, mit Hilfe verschiedener organischer Lösungsmittel angeführt werden. Diese Lösungsmittel, die durch ihre Gruppen (OH, C—O—C, $\overset{\overset{O}{//}}{C}$—O—$C_1$) mit den Gruppen der Kolloide eine Bindung eingehen, können die an-

[6]) Das Verhalten der Lezithinsuspensionen in Wasser oder Laugen, die nicht immer durch Äther extrahierbar sind, spricht für solche Möglichkeit (31).

deren Gruppen verdrängen. So z. B. konnte das Symplex Protein—Fett durch Alkohol oder Ester in die Bindung Protein—Ester übergehen. Das Lösungsmittel ändert weiter die Dissoziation der Gruppen, besonders der COO-Gruppen. In dieser Weise könnte das Lösungsmittel die salzartigen Verbindungen spalten und neue zustande bringen. Dies sind aber spezifische Wirkungen des Lösungsmittels. Bei Anwendung einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln von verschiedener chemischer Konstitution kann man feststellen, ob die Bindung durch rein apolare oder andere Gruppen zustande kommt.

Als ein gutes Hilfsmittel bei der Ermittlung der Art der Bindung kann die folgende Vergleichsmethode empfohlen werden. Es handelt sich um den Vergleich der Reaktionsfähigkeit von: 1. homologen niedrig und höher molekularen Stoffen; 2. Stoffen, die durch eine verschiedene Anzahl von apolaren Gruppen charakterisiert sind; 3. Stoffen, die dieselbe Anzahl von apolaren, aber verschiedene Mengen polarer Gruppen enthalten, und 4. von Stoffen, welche sich durch verschiedene Anzahl von polaren und apolaren Gruppen unterscheiden.

1. Die Apposition durch apolare Gruppen erfolgt wie bekannt um so besser, je länger die Ketten der rein apolaren Reste und je größer die Anzahl der Ketten ist (6). Deshalb erfolgt die Kohäsion um so leichter, je mehr apolare Gruppen vorhanden sind. Wenn die Anzahl und die Art der polaren und apolaren Gruppen gleich ist, die Masse der Teilchen aber vergrößert wird, können die Appositionen leichter zustande kommen. Als Beispiel kann das Verhalten verschiedener Fette, Säuren oder aliphatischer Amine, Alkohole usw. dienen. Dasselbe wurde im Fall der Polypeptide beobachtet. Das Leuzin wird z. B. sehr wenig an den Oberflächen von rein apolaren Stoffen (Benzol, Ligroin, flüssiges Paraffin) adsorbiert, das Leucyl-leucin jedoch schon besser, das Dileucyl-leucin viel leichter (32). Auch das Olivenöl und das Äthyl-Palmitat reagieren wesentlich besser als das Äthylazetat mit Proteinen (33). Es ist verständlich, daß die Bindung, die durch zwei oder mehr Ketten zustande kommt, viel fester ist als eine, die nur durch eine Kette gebildet wird. Selbstverständlich hängt außerdem die Bindungsfestigkeit vom räumlichen Bau der Komponenten ab.

2. Man kann experimentell die Anzahl der apolaren Gruppen vergrößern oder verkleinern. Es gelingt somit, die Kohäsionsfähigkeit der Stoffe zu erhöhen oder zu erniedrigen. Wenn die Reaktion durch rein polare Gruppen zustande kommt, wird sie durch diesen Eingriff nicht beeinflußt. Anders liegt die Sache, wenn sie durch zwei verschiedene Bindungsarten bedingt ist.

Als Beispiel für den Einfluß der apolaren Gruppen auf das Zustandekommen von Adhäsionsbindungen kann das Verhalten verschiedener Proteine dienen. Die Eiweißkörper, die reich an apolaren Aminosäureresten sind, werden sehr gut an den Oberflächen rein apolarer Stoffe adsorbiert. Proteine mit ganz ähnlichen Ladungen, die aber arm an apolaren Gruppen sind, erleiden diese Adsorption nicht oder nur in geringem Maße (33).

3. Man kann auch das Verhalten von Stoffen vergleichen, die zwar die gleiche Anzahl apolarer Gruppen, aber verschiedene Mengen polarer Gruppen enthalten. Je größer die Zahl der letzteren und die Hydratation des Teilchens ist, desto schwerer erfolgt die Kohäsion durch rein apolare Gruppen. Je kürzer die apolaren Seitenketten und je länger die polaren sind, desto deutlicher ist die Wirkung der polaren Reste.

4. Besonders interessant ist der Vergleich der Eigenschaften der Ausgangsstoffe mit denen der Endprodukte, wenn bei diesen die Zahl der apolaren Gruppen sich vergrößert, die ihrer polaren Gruppen sich jedoch vermindert hat. So kann z. B. bei Proteinen und Peptonen die Anzahl der $—CONH_2$-Gruppen vermindert, diejenige der COOH vergrößert werden. Gleichzeitig aber können die COOH-Gruppen esterifiziert und die

$$—NH_2 \text{ in } —N = CH_2 \text{ oder } —N = C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

übergeführt werden. Diese Stoffe lagern sich, wie schon erwähnt, sehr leicht den Oberflächen der rein apolaren Stoffe an (34).

Die angegebenen Beispiele beweisen, wie verschieden die Methoden sind, die zur Analyse der durch Kohäsionskräfte zustande kommenden Verbindungen anwendbar sind.

Zusammenfassend kann angenommen werden:

1. Komponenten, die trennbar sind durch Anwendung verschiedener unspezifischer polarer sowie apolarer organischer Lösungsmittel, sind durch apolare Gruppen kohäsionsartig verankert.

2. Komponenten, die bei Anwendung von solchen und den in Punkten 1—4 angegebenen Methoden nicht getrennt werden können, sind in anderer Weise gebunden. Als Bestätigung sollen die Vergleichsversuche dienen.

3. Andere Einwirkungen wie p_H-Änderung, Salzwirkung, Dialyse usw. beeinflussen die kohäsionsartig verankerten Komponenten nicht.

Selbstverständlich kann in denjenigen Fällen, in welchen die Bindung sowohl durch polare als auch apolare Gruppen erfolgt, durch die erste Methode (Trennung durch organische Lösungsmittel), die apolare Bindungsart nicht nachgewiesen werden. Die zweite Methode (der Vergleich des Verhaltens verschiedener Homologen) kann hier viel bessere Dienste leisten.

3. Salzartige Verbindungen.

Die durch rein elektrostatische Kräfte zustande kommenden Verbindungen lassen sich gut durch folgende Eigenschaften charakterisieren:

1. Einwirkung der Salze. Diese Wirkung, die besonders klar bei den Versuchen mit Nukleinen (35) und Karbohydro-Proteinen (36) sichtbar wird, besteht im Austausch der Ionen zwischen den Polykomponenten und verschiedenen Salzen nach dem allgemeinen Schema:

Schema III.

$$A^+B^- + Me^+X^- = A^+X^- + B^+Me^-.$$

Selbstverständlich ist die Wirkung 1. von der Wertigkeit der Ionen der P.K., 2. von der Wertigkeit der Ionen der Salze, 3. von der Konzentration der Komponenten und 4. von der Dissoziationskonstante der P.K. abhängig (37). An einem großen Material, das aus den Nukleinen, Isoproteinen und verschiedenen anderen salzartigen Verbindungen zwischen Aminosäuren, Peptiden und Kolloiden oder organischen Mikromolekülen stammt, wurde die Wirkung der Salze bestätigt. So z. B. wird bei Zusatz von NaCl und noch mehr von Na_2SO_4 die Verbindung Protein—Hexosephosphorsäure oder Protein—Glykogen (salzartige Verbindung) in Protein-Cl_n oder Protein-$(SO_4)_m$ und NaH.P. oder NaGlykogen gespalten (36).

Je größer die Konzentration der Salze ist, desto leichter geht die Spaltung der P.K. vor sich. Erst bei Erreichung einer gewissen Salzkonzentration ist die P.K. vollständig zerlegt. Besonders schön ist der Effekt bei den Nukleinen sichtbar. Die beiligende Kurve (Fig. 2) gibt das Resultat einer Versuchsreihe an.

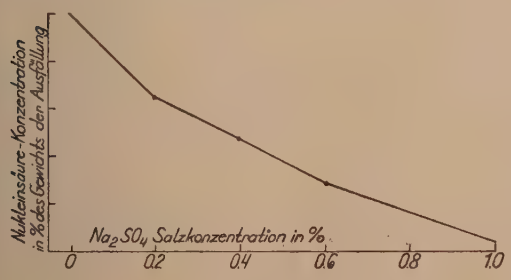


Fig. 2

Je größer die Konzentration der freien Komponenten ist — z. B. von Glykogen und Hexosephosphorsäure — desto schwerer erfolgt die Spaltung.

In einigen Versuchen wurde die Wirkung von Na_2SO_4 auf die Spaltung der P.K.: Globulin—Hexose—Phosphorsäure bei Anwesenheit von verschiedenen Konzentrationen der Hexose—Phosphorsäure im System untersucht (Fig. 3).

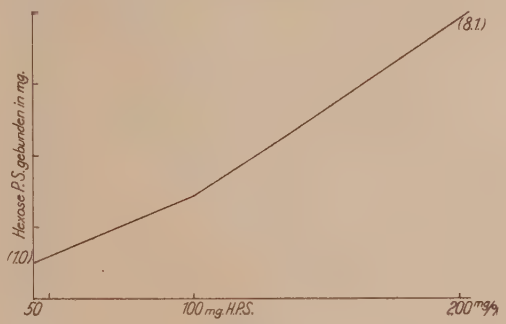


Fig. 3

Es entsteht ein Gleichgewicht:

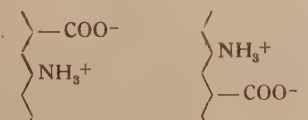
$$n[Prot^+\ Hexose\text{-}P.\text{-}S.^-] + m\ Hexose\text{-}P.S.^- + x\ Na^+ + y\ Cl^- + Prot^+\ Cl^-m$$

das, wie bei allen reversiblen Reaktionen, von der Konzentration aller Komponenten abhängig ist.

2. Als zweites Kriterium für die salzartige Bindungsart dient die p_H-Kurve.

Die salzartige Bindung tritt nur bei Wasserstoffionenkonzentrationen auf, bei denen die Komponenten entgegengesetzt geladen sind (39). In einigen Fällen können Verbindungen zustande kommen, bei denen die Summe der Ladungen der einzelnen Komponenten Null ist. Dies ist besonders bei den amphoteren Kolloiden, den Zwitterionen, der Fall. Die Reaktion erfolgt nach dem Schema IV:

Schema IV.



Dieser Effekt ist schon bei den freien Aminosäuren bemerkbar, besonders aber bei den

Proteinen, deren Koagulation beim isoelektrischen Punkt nach vielen Autoren auf eben diese Reaktion zurückzuführen ist (38).

In seltenen Fällen können Reaktionen des Salztypus bei zwei Komponenten gleicher Ladungsrichtung eintreten. Dieser Fall ist in den mit besonderen positiven oder negativen Zentren behafteten Stoffen möglich. So z. B. reagiert die Gelatine oder das Edestin oberhalb des isoelektrischen Punktes als Kation mit starken Anionen (39). Eine Umsetzung von positiv oder negativ geladenen Kolloiden mit Zwitterionen ist nach unseren Untersuchungen auch möglich (40).

Die p_H-Kurve der salzartigen Verbindungen ist charakteristisch für diese Bindungsart und für jedes Komponentenpaar anders. In den Kurven ist die Zusammensetzung der P.K. A_1Bn in Prozenten der Komponente B angegeben.

Die Wasserstoffionenkonzentration, von der an die Bindung möglich ist, hängt von der Ladungsart der Komponenten ab. Die amphoteren Kolloide, wie die Proteine und viele Lipoide, haben ein p_H, von dem an sie mit Anionen reagieren können, und zwar unterhalb des isoelektrischen Punktes, mit Kationen jedoch oberhalb dieses Punktes. In diesen Systemen ist das p_H, bei dem die Bindung erfolgt, vom p_H des isoelektrischen Punktes des Proteins abhängig.

Die Reaktion von Clupein oder Ovalbumin mit der Hexose—Phosphorsäure oder der Nukleinsäure können als Beispiele dienen (Fig. 4).

In den Fällen, in welchen die beiden Komponenten nur eine bestimmte Ladungsart haben — z. B. Glykogen, Polyakrylsäure, Guanidin, Polyamine wie Ester des Clupeins —, hängt der Verlauf der Kurve von der Dissoziation der einzelnen Gruppen des vielwertigen Anions oder Kations ab (Fig. 4).

In der Mehrzahl der Fälle steigt die Kurve bis zu einem Optimum, bei dem sie bei weiterer p_H-Änderung stehen bleibt (Fig. 5). Dieser typische Kurvenverlauf kann aber nicht als eine allgemeine Regel gelten. Es wurden auch ganz andere Kurven beobachtet. Im allgemeinen haben sie ein Maximum bei bestimmtem p_H, und einen Abfall bei weiterem Ansäuern oder Alkalisieren. Es existiert für jede P.K. ein p_H, bei dem die Konzentration der Komponente B am größten ist. Für die Stoffe von der Zusammensetzung A_1Bn entspricht das einem maximalen Verhältnis von n.

Zwei Fälle dieses Kurvenverlaufs sind bekannt. Sie treten auf, wenn z. B. P.K. aus schwachen organischen Säuren und Proteinen oder anderen Kolloiden zusammengesetzt sind. Als gute Beispiele können die Verbindungen Protein—Essigsäure oder Protein—Milchsäure dienen, die beim Ansäuern eines elektrodialysierten Proteins durch die entsprechende Säure

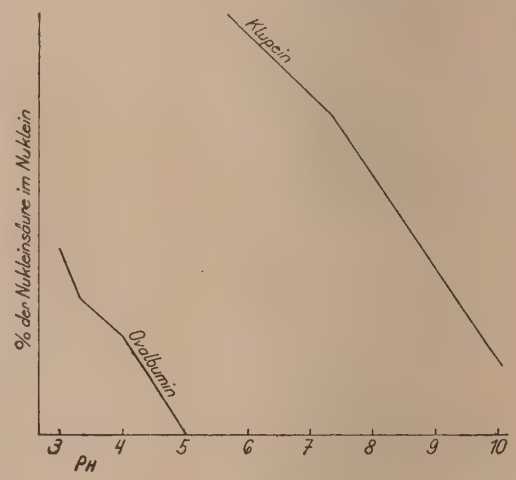


Fig. 4

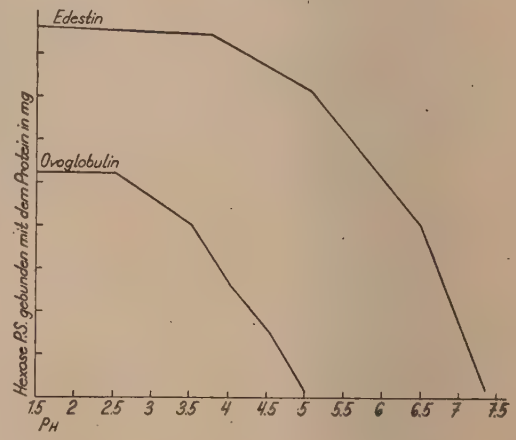


Fig. 5

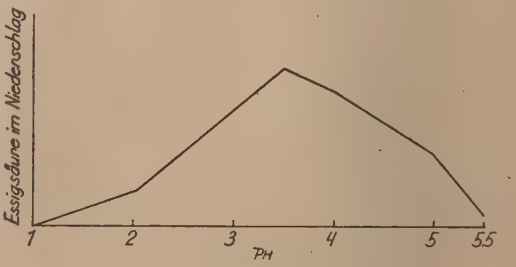


Fig. 6

zustande kommen. Durch Zusatz von HCl oder H_2SO_4 werden sie in die entsprechenden Chloride oder Sulfate übergeführt. Das entstandene Gleichgewicht hängt von der Konzentration der Komponenten ab. Selbstverständlich erfolgt der Austausch viel schwieriger in denjenigen Systemen, in welchen ein Überschuß an organischer Säure vorhanden ist (Fig. 6).

Die zweite Möglichkeit für die Entstehung einer Kurve mit einem Optimum für das n einer P.K. liegt vor in den Fällen, in welchen eine der Komponenten nur in einer kleinen Menge anwesend ist. So wird z. B. im Hexosephosphorsäure-Protein oder Glyzerophosphorsäure-Protein, die 1—5 Proz. Hexosephosphorsäure oder Glycerophosphorsäure enthalten, bei stärkerem Ansäuern mit HCl oder H_2SO_4 die Hexosephosphorsäure oder Glycerophosphorsäure durch das Cl'- oder SO_4''-Ion nach derselben Gleichgewichtsregel ersetzt (Fig. 7).

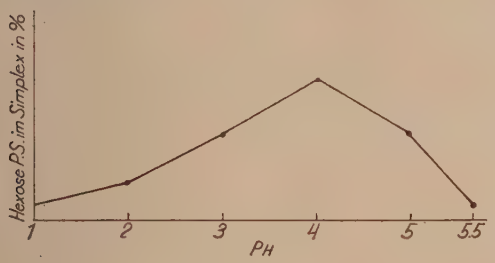


Fig. 7

Interessanterweise kann dasselbe Resultat bei konstantgehaltenem p_H durch Zusatz von schwachen Säuren oder Basen erreicht werden. Als Beispiel mag das Verhalten von Nukleinen dienen (41). Das Nuklein aus Gelatine und Nukleinsäure wird bei bestimmtem p_H ausgefällt. Der Niederschlag, der ein konstantes Verhältnis der Komponenten zeigt, läßt sich gut auswaschen. Er wird hierauf in Essigsäure von verschiedener Konzentration oder in HCl suspendiert. Wenn das Nuklein wenig Nukleinsäure enthält, kann es durch Essigsäurezusatz gelöst und die Nukleinsäure abdialysiert werden. In HCl entsteht nach dem Auflösen ein neuer Niederschlag, der nur Nukleinsäure enthält. Die ganze Gelatine bleibt frei in Lösung (41).

Als weitere Kriterien für die salzartige Bindungsart seien folgende Tatsachen angeführt:

3. Unspaltbarkeit bei Änderung des Lösungsmittelvolumens. Das gilt besonders bei den Systemen, in welchem die P.K. als Gel vorhanden ist (42). So konnte in vielen Fällen nachgewiesen werden, daß bei Anwendung von reinem Wasser die P.K. auch bei 10—100facher Verdünnung des Systems unverändert bleibt (43). Bei Anwendung von Lösungen von Salzen, Säuren oder Laugen werden die P.K. gespalten. Dazu genügen schon geringe Salzkonzentrationen (Tabelle IV).

Tabelle IV.

mg Hexosephosphorsäure wurden in denselben Mengen vom Symplex Ovalbumin-Hexosephosphorsäure gefunden:

1.	In dem Ausgangssymplex	31,2
2.	Nach zweimaligem Waschen mit dem 200-fachen Vol. H_2O	30,9
3.	Nach zweimaligem Waschen mit dem 200-fachen Vol. 0,02 Proz. Na_2SO_4-Lösung . .	7,1

4. Durch Kataphorese werden die Komponenten getrennt. So werden z. B. das Hexosephosphorsäure—Ovalbumin oder die Nukleine in ihre Komponenten gespalten, indem das Protein nach der Kathode, die Polyose, Hexosephosphorsäure und die Nukleinsäure zur Anode wandern (49).

5. Durch Dialyse der salzhaltigen Lösungen können die P.K. gespalten werden in den Fällen, wo eine Komponente dialysierbar ist. In dieser Weise konnten die Verbindungen Protein—Hexosephosphorsäure, Glyzerophosphorsäure, Mononukleotide oder Glykogen, Amine, Guanidin usw. bei p_H 4 oder 5 in ihre Komponenten zerlegt werden (44).

6. Bei der Elektrodialyse tritt oftmals Spaltung ein; so konnte z. B. bei den Systemen Ovalbumin—Hexosephosphorsäure oder Glycerophosphorsäure die mikromolekulare Komponente abgetrennt werden (44).

7. In der Mehrzahl der Fälle wurde bei salzartigen Bindungen keine Änderung der optischen Eigenschaften (α_D, Trübungsgrad) beobachtet. Das Beispiel der Nukleine zeigt aber, daß man bei der Verallgemeinerung dieser Behauptung vorsichtig sein muß.

8. Bisweilen kann eine Änderung des Lösungsmittels zur Ermittelung der salzartigen Bindungsart dienen. In denjenigen Fällen, in welchen die Dissoziation der ionisierten Gruppen vermindert wird, ist eine Trennung der Komponenten möglich.

9. Auch die Elektrotitration und Leitfähigkeitsmessung sind zur Ermittlung der salzartigen Bindung brauchbar (39). Die Leitfähigkeit gestattet weiterhin den Nachweis der Dissoziation der Komponenten. Häufig, so z. B. bei den Nukleinen und den Hexosephosphorsäure-Proteinen, konnte nur eine geringe Änderung der Leitfähigkeit durch das Entstehen von P.K. beobachtet werden.

10. Bei den salzartigen Verbindungen kann auch der Vergleich des Verhaltens von homologen Stoffen, die frei von bestimmten ionisierten Gruppen sind, Aufschluß über die Bindungsart geben.

Die angegebenen Kriterien erlauben, wie ersichtlich, ziemlich genau die salzartigen Verbindungen von den anderen Typen zu unterscheiden. Eine Ausnahme bilden die Verbindungen, die aus einem wasserlöslichen und einem unlöslichen Stoff entstehen. Als Beispiele können bestimmte Lipoproteine dienen. Diese P.K. werden durch Salze, p_H-Änderung usw. nicht in ihre Komponenten zerlegt (45). Die Schwierigkeit der Spaltung liegt hier in der Unlöslichkeit der einen Komponente, z. B. des Lezithins, im Wasser. Um diese P.K. zu trennen, müssen gleichzeitig die Bedingungen für die Spaltung salzartiger Stoffe und für die Auflösung der Komponente erfüllt sein. Eigentlich sollte die Spaltung schon durch die Salze erfolgen, indem das Protein aufgelöst bleiben und das Lipoid sich abspalten müßte. Das negative Resultat beweist jedoch, daß die Bindung nicht nur durch ionisierte, sondern auch durch apolare Gruppen zustande kommt (46).

4. Kovalenzartige und Molekülverbindungen.

Diese zwei Bindungsarten sind voneinander oft schwer zu unterscheiden. Es gibt keine strengen Kriterien, die sie charakterisieren. Es existieren sowohl sehr labile Hauptvalenzverbindungen wie z. B. die Ester aus Polypeptiden und Kohlenhydraten als auch schwer angreifbare Molekülverbindungen. Im allgemeinen aber sind die schwer angreifbaren Molekülverbindungen im Gelzustande als Polymerisationsprodukte vorhanden (13). Die Hauptvalenzverbindungen sind meistenteils im Solzustande viel beständiger als die durch Nebenvalenzkräfte zusammengehaltenen. Es gibt aber auch Ausnahmen, die zu großer Vorsicht bei den Schlüssen zwingen. So sind, besonders bei bestimmten Wasserstoffionenkonzentrationen, einige Molekülverbindungen viel stabiler als bestimmte kovalenzartige Verbindungen. Als Beispiel kann das Verhalten der Polyosoproteine dienen, die durch das OH der Polyosen und die Argininreste der Proteine miteinander verbunden sind (47) und anderseits die Verbindung, die durch die Aldehydgruppe der Kohlehydrate und die NH_2-Gruppe der Proteine zustande kommt (48). Der erste Stoff, ein Symplex, ist bei höherem p_H sehr stabil und durch Verdünnen nicht zerlegbar. Beim Ansäuern läßt sich das Symplex, wenn es im Solzustande vorliegt, in die Komponenten spalten. Die Hauptvalenz (—C—N—)-Verbindung dagegen dissoziiert bei jedem p_H in der Weise, daß freies Kohlehydrat und Protein entstehen. Sie ist durch Ansäuern vollständig spaltbar.

Die Spaltung der Molekülverbindungen erfolgt viel schneller. Diese Verbindungen sind oft durch Entstehung von farbigen Symplexen charakterisiert. Das ist aber nicht die Regel. Auch bei Kovalenzbindungen entstehen manchmal Färbungen. Für die Hauptvalenzbindungen ist weiterhin die Beschleunigung ihrer Entstehung oder Zerlegung durch Katalysatoren oder spezifische Enzyme typisch. In einer Anzahl von Fällen wurde die Wirkung der Enzyme bewiesen. Es ist aber theoretisch nicht ausgeschlossen, daß auch Molekülverbindungen durch Katalysatoren spaltbar sind.

In einigen Fällen erlaubt die Kenntnis des chemischen Baues der Komponenten über die Art der Bindung ein Urteil zu fällen. Die Unterscheidung zwischen Molekülverbindungen und Kovalenzverbindungen ist aber oft schwer durchzuführen. Am besten ist es, die reagierenden Gruppen zu bestimmen und die Art der Bindung nachzuweisen.

Die kovalenzartigen und Molekülverbindungen besitzen beide viele gleiche Eigenschaften und unterscheiden sich streng von den anderen Bindungstypen. Sie zeigen folgende charakteristischen Eigenschaften:

1. Entstehung von Verbindungen bei Wasserstoffionenkonzentrationen, bei welchen die beiden Komponenten gleichsinnige Ladung tragen, z. B. Protein—Polyose (Fig. 8).

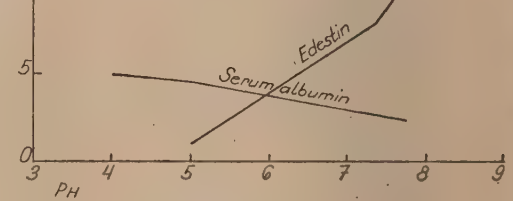


Fig. 8

2. Sie werden durch Kataphorese nicht getrennt. So wandert z. B. das Symplex Polyoso—Guanidin zur Kathode, obwohl die freie Polyose zur Anode wandert (47).

In einigen Fällen aber werden die verschieden geladenen Komponenten eines Symplexes durch Kataphorese getrennt. Dies ist z. B. bei leicht spaltbaren, reversiblen P.K. wie Glykogeno—Euglobulin der Fall. Die Trennung erfolgt, indem sich ein Gleichgewicht $\frac{[Gl.\ Eiw.]}{[Gl.]\,[Eiw.]} = K$ einstellt. Nachdem freies Glykogen und Ovalbumin sich getrennt haben, verbleibt in der Umgebung des Ovalbumins eine immer geringere Konzentration von freiem Glykogen und das Symplex wird weiter gespalten.

3. Die Salze üben im Gegensatz zu den salzartigen Verbindungen keine Wirkung auf diese P.K. aus. Sie erleichtern das Entstehen einiger Molekülverbindungen (49) (Tabelle V).

Tabelle V.

Bindung von Stärke an Serumglobulin bei verschiedenem p_H. Gebundene Stärke in Prozenten der vorhandenen Gesamtmenge Stärke.

p_H	ohne $CaCl_2$	mit $CaCl_2$ (0,1 Proz.)
3,3	79	50
5,0	75	44
6,9	0	46

4. Durch Ultrafiltration — auch bei Salzanwesenheit — sind die Komponenten nicht trennbar.

5. Im Gegensatz zu den salzartigen Verbindungen, bei welchen bei Erhaltung des p_H keine α_D-Änderung auftritt, ist das bei der Entstehung von Kovalenz- und Molekülverbindungen oft der Fall. Dies ist aber selbstverständlich keine Regel (18).

* * *

Zusammenfassend sehen wir, daß die verschiedenen Bindungsarten sich durch ihr unterschiedliches Verhalten bei Anwendung bestimmter charakteristischer Methoden unterscheiden lassen. Dies erlaubt, in den meisten Fällen die Bindungsart der Komponenten in Mehrstoffen zu bestimmen.

Die Tabelle VI bringt die Zusammenfassung der Resultate bei Anwendung verschiedener Methoden.

Tabelle VI.

Angewandte Methode	Salzartige Verbindungen	Kovalenzartige Verbindungen	Molekülverbindungen durch polare Gruppen	Schwarmbildungen durch apolare Gruppen
1. Extraktion mit organischen unspezifischen Lösungsmitteln	Ohne Wirkung	Ohne Wirkung	Ohne Wirkung	**Spaltung**
2. Wirkung der Salze	**Spaltung**	Ohne Wirkung	Ohne Wirkung oder sogar Verstärkung der Bindung	Ohne Wirkung
3. p_H-Änderung	Existieren nur bei p_H, bei denen die Einzelstoffe verschiedene Ladungen tragen.	Ohne Wirkung. Existieren bei p_H, bei welchem die Ladungen identisch sind.	Wie kovalenzartige Verbindungen. Sie werden oft bei Entstehen von Ladungsunterschieden der Einzelstoffe gespalten.	Ohne Wirkung
4. Volumänderung	Unspaltbar	Meistens beständig. Fälle von Unbeständigkeit bei reversiblen Reaktionen bekannt.	Das Verhalten ist von Fall zu Fall verschieden — in Abhängigkeit von der Stärke der Bindung.	
5. Kataphorese	Spaltbar	Unspaltbar	Meistens unspaltbar	
6. Dialyse in Salzlösungen	Spaltbar	Unspaltbar	Unspaltbar	
7. Elektrodialyse	Spaltbar	Unspaltbar	Das Verhalten ist von Fall zu Fall verschieden.	

Bestimmung der reagierenden Gruppen.

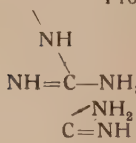
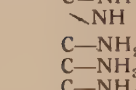
Die große Verschiedenheit der in den organischen Eukolloiden anwesenden Gruppen macht die Analyse sehr schwierig. So z. B. enthalten die Proteine 12 solche Gruppen, die Kohle-

hydrate 4, 5 oder 6, die Lezithine 6 Gruppen. Ein erschwerendes Moment ist die Tatsache, daß öfters dasselbe Komponentenpaar in zwei, drei oder mehr Bindungsarten — selbst unter den gleichen Bedingungen — eintreten kann. Einige Beispiele der Tabelle VII sollen als Beweise dienen.

Außer den in der Tabelle II angegebenen Beispielen können noch die folgenden Fälle zitiert werden, in denen dieselbe Gruppe verschieden reagiert.

Tabelle VII.

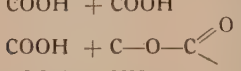
Protein + Polyose

I.		PO^-
		HO^-
II.	$C—NH_2$	$C=O$
	$C—NH_3^+$	PO^-
	$C—NH_2$	$COOH$
III.	COO^-	NH_3^+
	$COOH$	OH

Protein + Lipid

$COO^- + NH_3^+$

$COOH + COOH$



$COOH + NH_2$

$NH_3^+ + COO^-$

$NH_2 + COOH$

Die Analyse der Bindungsgruppen muß nach der Bestimmung der Bindungsart erfolgen.

Dieselbe Gruppe kann in den Eukolloiden in sehr verschiedener Weise reagieren. So können z. B. ionisierbare COOH-, NH_2-Gruppen salzartige, kovalenzartige oder Molekülverbindungen eingehen. Es existiert ein Antagonismus zwischen der salzartigen und den zwei anderen Bindungstypen. Die ionisierte NH_2-Gruppe reagiert, indem sie eine salzartige Verbindung eingeht. Die nebenvalenzartigen oder kovalenzartigen Bindungen entstehen meistensteils, wenn die Gruppen nicht ionisiert sind. Es genügt, die p_H-Kurven der Verbindungen Clupein—Nukleinsäure, Clupein—Amylose zu vergleichen, um sich davon zu überzeugen.

Die Gruppen, die bei biologischen Wasserstoffkonzentrationen keinen größeren Dissoziationsänderungen unterliegen, reagieren bei großem p_H-Bereich sehr ähnlich, so z. B. der Tyrosinrest im Euglobulin mit Amylose (Fig. 9).

Kohäsionsartige Anlagerungen durch apolare Gruppen. An dieser Bindungsart

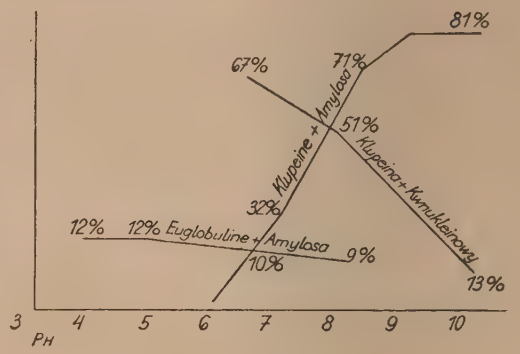


Fig. 9

können sich nur die apolaren Gruppen beteiligen. Welche von den Gruppen (aromatische oder aliphatische) bei der Bindung beteiligt sind, zu entscheiden ist sehr schwer. Unsere Untersuchungen zeigten, daß keine größeren Unterschiede zwischen der Adsorbierbarkeit der Proteine auf der Oberfläche der aliphatischen (Ligroin, flüssiges Paraffin) oder der aromatischen (Benzol, Xylol) Stoffe existieren (33). Sowohl aliphatische als auch aromatische Aminosäurereste sind bei der Anlagerung beteiligt (Leuzine, Valin, Prolin, Phenylalanin).

Salzartige Verbindungen. Es ist ziemlich leicht, die Ladung und in vielen Fällen die reagierenden Gruppen zu bestimmen. Es unterliegt z. B. keinem Zweifel, daß in den Nukleinen die basischen Gruppen NH_3^+ oder NH_2^+ der Proteine und die PO^- der Nukleinsäuren reagieren. Dasselbe kann von den salzartigen Polyoso-Proteinen gesagt werden.

Unterhalb bestimmter p_H reagieren alle basischen Aminosäuren, bei höherem p_H (>6—7) sind die Reste des Histidins undissoziiert.

Kovalenzartige Verbindungen. Als erste Möglichkeit zur Ermittelung der in Bindung tretenden Gruppen können die klassischen Methoden der organischen Chemie angewandt werden, und zwar:

1. Quantitative Bestimmung der einzelnen Gruppen vor und nach der Trennung der Komponenten (z. B. der COOH-, NH_2-, OH-Gruppen). Diese Methode ist leider bei den Hochpolymeren nicht leicht durchzuführen. Viele Kolloidteilchen können 10, 20 ja mehr als 100 identische oder ähnliche Gruppen enthalten. Wenn das Kolloid mit Hilfe von 2—3 Gruppen reagiert, ist es schwer, durch quantitative Analyse die Bindung nachzuweisen und die reagierenden Gruppen zu bestimmen.

2. Feststellung von neuen Gruppen, die in den P.K. nicht vorhanden waren, sondern erst

beim Spalten entstanden sind, z. B.: NH_2 im Glukosamin .... Solche Fälle sind aber leider bis jetzt sehr wenig bekannt.

3. Anwendung physiko-chemischer Methoden, z. B. der Leitfähigkeitsmessung, bei der Entstehung von freien NH_3-, COO^--PO^--Gruppen, Bestimmung der α_D-Änderung.

4. Prüfung des Verhaltens bei p_H-Änderung, Erwärmen. Wirkung verschiedener Katalysatoren. Auf diese Weise können in sehr vielen Fällen die bindenden Gruppen ermittelt werden. Es ist möglich, z. B. bei den kovalenzartigen Karbohydro-Proteinen die bindenden Gruppen der beiden Komponenten zu ermitteln (Tabelle VIII).

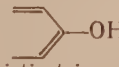
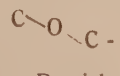
Tabelle VIII.

Protein + Kohlehydrat	Aminosäure + Kohlehydrat
Serumalbumin + Biose oder Triose	Glykokoll + Glukose
$NH_2 + C\overset{O}{=}$	$NH_2 + C\overset{O}{=}$
Spaltbar durch Ansäuern bei 10°	Spaltbar durch Ansäuern bei 10°
Spaltbar bei p_H 7 (langsamer)	Spaltbar bei p_H 7 (langsamer)
COOH + OH	COOH + OH
Leicht spaltbar durch Laugen	Leicht spaltbar durch Laugen

Bei bestimmten Verbindungen ist es aber schwer zu entscheiden, welche Gruppe der einzelnen Komponente reagiert. Als Beispiel kann eine esterartige Verbindung zwischen einigen aus Bakterien stammenden Polyosen und Proteinen dienen. Sowohl die Polyose als auch das Protein enthalten die OH- und COOH-Gruppen. Auch bei den Verbindungen zwischen den das Glukosamin und die Aldobionsäure enthaltenden Polyosen und Proteinen ist es schwer zu ermitteln, von welcher Komponente die gebundene NH_2- und COOH-Gruppe stammt.

5. Ein sehr wertvolles Hilfsmittel ist der Vergleich der Eigenschaften der P.K. mit den künstlich erhaltenen Verbindungen mikromolekularer Stoffe, die möglichst ähnlichen, aber einfacheren Bau besitzen. Es konnte z. B. in unserem Institut das Verhalten verschiedener Polyoso-Proteine mit den künstlichen Verbindungen zwischen einfachen Zuckern oder ihren Abkömmlingen und Aminosäuren bzw. Aminen verglichen werden (Tabelle IX). Bei Anwendung der erwähnten Vergleichsmethode ließ sich in vielen Fällen die Bindungsart der hauptvalenzartig verankerten P.K. ermitteln.

Dasselbe gilt für die Verbindungen aus Fettsäuren und Kohlehydraten.

Molekülverbindungen—Symplexe. Von dieser Bindungsart wurden von uns die Polyoso-Proteine analysiert. Es konnte durch gleichzeitigen Vergleich der Konstitution und der Bindungsfähigkeit verschiedener Proteine und verschiedener freier Aminosäuren ermittelt werden, daß Tyrosin- und Argininreste mit Polyosen in Bindung treten. Diese zwei Aminosäuren geben Verbindungen, die sich durch ihre Eigenschaften leicht voneinander unterscheiden lassen. Die Verbindung Tyrosin—Polyose, die wahrscheinlich durch die  und  - Gruppen erfolgt, existiert im großen p_H-Bereich: 3 bis 9. Es ist eine reversible Reaktion, die durch Verdünnung, Auswaschen usw. zur Trennung der Komponenten führt (20) (Fig. 9). Das Symplex Arginin—Polyose hingegen ist eine starke Verbindung, die aber nur bei höherem p_H existenzfähig ist (Fig. 9). Durch Verdünnen, Auswaschen usw. sind die Komponenten nicht trennbar (19).

Die Feststellung der bei der Entstehung der Symplexe beteiligten Gruppen muß von Fall zu Fall geschehen, und zwar durch Bestimmung und Vergleich der Eigenschaften mit denjenigen der bestimmten und bekannten Verbindungen. Besonders hier ist der Vergleich mit dem Verhalten von Mikromolekülen wertvoll. In einigen Fällen genügt die Kenntnis der anwesenden Gruppen und ihres Verhaltens. Das große Material, das besonders durch die Untersuchungen von Pfeiffer (50) und seiner Schule erarbeitet wurde, erlaubt, in vielen Fällen Schlüsse zu ziehen.

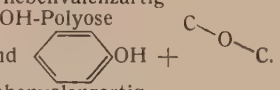
Gemischte Verbindungen. Außer den erwähnten Bindungsarten, die in reiner Form in einer Verbindung vorkommen, existieren viele Fälle von gemischten Verbindungsarten. Sie existieren sowohl in der Natur als auch wurden künstliche Symplexe erhalten, in welchen die Einzelstoffe durch verschiedene Bindungsarten miteinander verhaftet sind. Die Tabelle IX gibt einige Beispiele solcher Mehrstoffe. Die Analyse derartiger Verbindungen wird erst verfolgt.

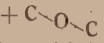
Die natürlichen Symplexe sind, wie oft nachgewiesen wurde, viel komplizierter gebaut als die in der Arbeit besprochenen Zweistoffe. Bei Mehrstoffen muß der Weg der Analyse geändert werden. Zuerst ist nachzuweisen, welche Einzelstoffe miteinander verankert sind und dann folgt

Tabelle IX.

I. Polyose + Protein

1. Kovalenzartig und nebenvalenzartig
Protein-COOH + COH-Polyose



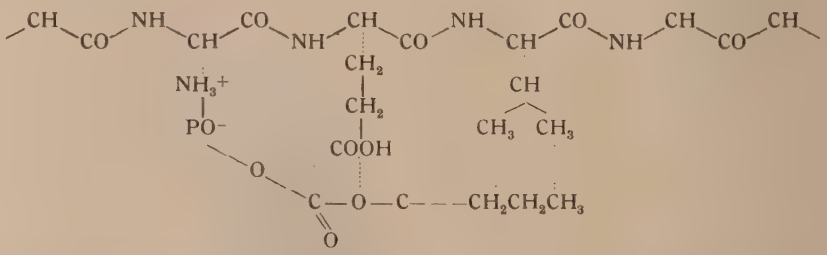
2. Heteropolar und nebenvalenzartig
Protein NH_3^+ PO^--Polyose u. Tyrosin + 

Protein NH_3^+ PO^--Polyose und Arginin + COH.

Protein + Lezithin

1. Heteropolare und nebenvalenzartig durch polare Gruppen sowie durch apolare Gruppen:
NH_3 Arginin + PO^--Lezithin, COOH-Reste des Proteins + und durch apolare Reste nach dem Schema V.

Schema V.



erst die Bestimmung der Bindungsart der einzelnen Monokomponenten.

Die in der Natur vorkommenden oder die in Laboratorien gereinigten Eukolloide sind nur selten reine echte Einzelstoffe. Sie enthalten vielmehr noch andere Komponenten. Dies betrifft besonders die Proteine. So enthalten z. B. Serumproteine, Kasein, Edestin und Ovalbumin, außer Protein Lipoide und sehr stark verankerte Polyosen. Oft ist es leichter, das Protein in freie Aminosäuren zu spalten, als die Polyosokomponente abzutrennen (z. B. durch Laugenwirkung).

Die in kleinen Mengen anwesende Komponente kann die Eigenschaften der Eukolloide stark beeinflussen. Der Begleitstoff kann die Affinitäten des Hauptstoffes zu anderen Stoffen vermindern, oder aber sie vergrößern oder sie erst hervorrufen. Bei der Analyse der Bindungsart muß auch dieses Moment berücksichtigt werden.

Literatur.

1. St. J. v. Przyłęcki, Kolloid-Z. **79**, 129 (1937).
2. St. J. v. Przyłęcki, Mh. Chem. **69**, 243 (1936).
3. R. Willstätter und Rohdewald, Z. physiol. Chem. **225**, 103 (1934).
4. G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur (Stuttgart 1937), 18.
5. G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur (Stuttgart 1937), 245.
6. K. H. Meyer und A. v. d. Wyk, Helv. Chim. Acta **20**, 1313 (1937).
7. W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936).
8. K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolym. organ. Naturstoffe (Leipzig 1930).
9. W. T. Astbury, Nature **137**, 803 (1936); Text. Recorder **54**, 36 (1936); Chem. Industrie **56**, 338 (1937); W. T. Astbury und D. M. Wrinch, Nature **139**, 298 (1937); F. Halle, Kolloid-Z. **81**, 334 (1937).
10. W. T. Astbury, Nature **139**, 614 (1937); I. Langmuir, J. of amer. chem. Soc. **59**, 1406 (1937).
11. H. Staudinger, Naturwiss. **25**, 673 (1937).
12. Wo. Ostwald, Kolloid-Beih. **32**, 1 (1930).
13. Wo. Pauli und E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden und Leipzig 1933).
14. W. N. Haworth und Mitarbeiter, J. chem. Soc. **1932—1937**.
15. St. J. v. Przyłęcki, Enzymologia **3**, 153 (1937).
16. F. Haurowitz, Kolloid-Z. **74**, 208 (1936) und **77**, 65 (1936).
17. St. J. v. Przyłęcki, H. Andrzejewski und E. Mystkowski, Kolloid-Z. **71**, 325 (1935).
18. St. J. v. Przyłęcki, Congrés de Chimie biologique (Lyon 1937).
19. E. Mystkowski, Biochem. Z. **281**, 425 (1935).
20. J. Cichocka, Biochem. Z. **281**, 422 (1935) und unpublizierte Arbeit.
21. St. J. v. Przyłęcki und Majmin, Biochem. Z. **277**, 426 (1935).
22. St. J. v. Przyłęcki und Mitarbeiter, Biochem. Z. **280**, 92 (1935).
23. St. J. v. Przyłęcki und D. Grynberg, Biochem. Z. **248**, 16 (1932) und unpublizierte Arbeit.
24. Siehe 18 und 19.
25. E. Hammarsten, Biochem. Z. **144**, **147** (1924); **270** (1934); Faraday Soc.; Steudel, Z. physiol. Chem.; St. J. v. Przyłęcki, Biochem. Z. **258**, **260**, **262**, **264**, **266** (1932—1933).
26. L. Hewitt, Biochem. J. **31**, 2080 (1937).
27. Unpublizierte Arbeit.
28. J. Janicki und K. Kasprzyk, Biochem. J. **30**, 1526 (1936); Bartuszek, Biochem. Z. **253**, 279 (1932).
29. St. J. v. Przyłęcki und E. Hofer, Biochem. Z. **288**, 303 (1936).
30. E. Hofer, Erscheint in Acta biol. Exper.
31. M. Macheboeuf und Basset,
32. F. F. Nord, Leichter und Umbach, Biochem. Z. **291**, 191 (1937).
33. St. J. v. Przyłęcki und E. Hofer, Acta biol. exper.

34. St. J. v. Przyłęcki und E. Hofer, Biochem. Z. **282**, 362 (1935).
35. St. J. v. Przyłęcki und Mitarbeiter, Biochem. Z. **260** und **282** (1933 und 1935).
36. Unpubliziert.
37. St. J. v. Przyłęcki, Biochem.Z. **264**, 334 (1933).
38. St. J. v. Przyłęcki und Grynberg, Biochem. Z. **248**, 16 (1931).
39. Bungenberg de Jong, Protoplasma **15**, 110 (1932) und Kolloid-Z. **79**, 201 (1937).
40. Siehe 11 und 14.
41. Unpublizierte Arbeit.
42. Erscheint in Biochem. Z.
43. St. J. v. Przyłęcki, Biochem. Z. **264** und **266** (1933).
44. St. J. v. Przyłęcki, Biochem. Z. **258**, 79 (1933).
45. St. J. v. Przyłęcki und R. Majmin, Biochem. Z. **271**, **273**, **277** (1934—1935).
46. Unpublizierte Arbeit.
47. M. Macheboeuf, Etat des lipides dans la matière vivante, Herman (Paris 1937).
48. St. J. v. Przyłęcki und E. Hofer, Erscheint in Acta biol. exper.
49. Siehe 2, 18 und 19.
50. Siehe 16, und v. Euler, Z. physiol. Chem. **153**, **155** und **161** (1926) sowie C. Neuberg, Biochem. Z. **162**, 174 und 199 (1926 u. weit.).
51. Siehe 26, und D. Assenheim, Unveröffentlichte Arbeit.
52. P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen, 2. Auflage (Stuttgart 1927).
53. E. Mystkowski, Biochem. J. **31**, 716 (1937).

Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. IV.

Über die Art des mizellaren Aufbaues der Hydratzellulosefasern und die Vorgänge bei ihrer Deformation.

(Eingegangen am 19. Januar 1938.)

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken).

1. Einleitung.

In den vorangehenden Arbeiten[1]) wurden neue Beobachtungen über das Verhalten isotroper Zellulosefäden bei der Deformation mitgeteilt und ein Versuch zu ihrer theoretischen Deutung gemacht. Aus dem Verlauf der Quellungsanisotropie als Funktion des Dehnungsgrades ursprünglich isotroper Fäden wurde, in Übereinstimmung mit schon vorher von O. Kratky[2]) bei der Dehnung von Hydratzellulosefilmen gewonnenen Ansichten, auf das Vorhandensein netzartiger Strukturen in diesen Gebilden geschlossen. Es wurde weiterhin dargetan, daß „gefranste" Mizellen angenommen werden müssen, aus deren kristallinen Bereichen freie Ketten hinausragen, welche in den gequollenen Gelen in irgendeiner Weise (z. B. durch Vernetzung untereinander), den Zusammenhang der Teilchen besorgen. Der elastische Anteil der Deformation wurde mit den Kettenfransen in Verbindung gebracht und auf eine reversible Lagen- bzw. Formveränderung dieser freien Kettenenden zurückgeführt.

Es wurde daher auch schon darauf hingewiesen, daß das entworfene Strukturbild in einigen Punkten als noch nicht ganz befriedigend anzusehen sei[3]).

Erstens wurden, um der Quellungsfähigkeit einer Netzstruktur aus starren Stäbchen mit festen Drehpunkten gerecht zu werden, die „Knotenpunkte" des Netzes in die aus „verfilzten" Kettenenden bestehenden „amorphen Bereiche" verlegt, von deren Feinbau und Quellungsfähigkeit dann aber keine klare Vorstellung entwickelt werden konnte und für die lediglich einige Möglichkeiten angedeutet wurden.

Zweitens wurde darauf hingewiesen, daß isotrope Fäden, in denen also eine völlig ungeordnete Netzstruktur anzunehmen ist, im trocknen Zustande innerhalb einer Genauigkeit von etwa 2 Proz. das gleiche Volum einnehmen wie gedehnte und gut ausgerichtete trockne Fäden, was beim Zugrundelegen der in den Fig. 1 und 2 noch einmal abgedruckten, in den Fig. 14 und 15 der II. Mitt. gegebenen schematischen Strukturbildern kaum erklärbar ist.

Fig. 1. Mizellare Netzstruktur mit kristallinen und amorphen Bereichen vor der Dehnung.

Fig. 2. Mizellare Netzstruktur mit kristallinen und amorphen Bereichen nach der Dehnung.

In dieser Arbeit werden wir versuchen, diese Mängel zu beseitigen und eine den Tatsachen besser angepaßte Theorie des mizellaren Aufbaues der Hydratzellulosegele zu entwickeln. Wir wer-

[1]) I. Mitt.: Kolloid-Z. **81**, 143 (1937); II. Mitt.: Kolloid-Z. **81**, 300 (1937); III. Mitt.: Kolloid-Z. **82**, 58 (1938).
[2]) O. Kratky, Kolloid-Z. **70**, 14 (1935).
[3]) Siehe besonders II. Mitt., Abschn. E.

den dabei die Vorstellung der gefransten Mizellen, der mehr oder weniger stäbchenförmigen kristallinen Bereiche mit den an ihren Enden büschelartig hinausragenden Kettenenden und auch die grundlegenden Vorstellungen über den Mechanismus des elastischen und des nichtelastischen Dehnungsteiles bei der Deformation, wie sie früher von uns entwickelt wurden, beibehalten, aber das Bild der Netzstruktur einer andersartigen und erweiterten, den Tatsachen besser gerecht werdenden Deutung unterziehen.

2. Über die „Ordnung in kleinsten Bereichen".

Die oben erwähnte Beobachtung, daß isotrope und ausgerichtete Strukturen im trockenen Zustande das gleiche spez. Volum aufweisen, ist wohl derart ins Auge fallend, daß von jeder Strukturtheorie in erster Linie gefordert werden muß, ihr gerecht zu werden.

Schon O. Kratky hat in einer interessanten Arbeit aus dem Jahre 1934 [4]) darauf hingewiesen, daß ein Gebilde aus regellos im Raume orientierten starren Stäbchen wenigstens das doppelte Volum einnehmen muß, als der Summe der Stäbchenvolumina entspricht. Er schließt denn auch — und erhärtet dies durch eine ingeniöse Diskussion vorhandener Messungen über das Verhältnis zwischen Form- und Eigendoppelbrechung von Filmen — auf das Vorhandensein einer Ordnung in submikroskopischen Bereichen. Besonders auch durch die vorher erwähnten Volum-Beobachtungen an unseren isotropen Fäden halten wir diese Ansicht für so sicher begründet, daß wir sie als Grundlage für unsere Betrachtungen voranstellen werden[5]). Nur mit Hilfe der Vorstellung einer Ordnung in kleinsten Bereichen sind die Volumverhältnisse der trockenen Fäden zu verstehen.

Wir werden davon ausgehen, daß die Achsen der kristallinen Bereiche der Mizellen im isotropen gequollenen Gel im Sinne der Kratky'schen Vorstellung der „verwackelten Parallelität" angeordnet sind.

Die Vorstellung der verwackelten Parallelität besagt, daß die Orientierungsrichtung aneinander grenzender kleinster Bereiche im allgemeinen nur kleine Unterschiede aufweist und die Orientierung sich beim Fortschreiten im Raume von Stelle zu Stelle nur langsam und stetig verändert.

In mikroskopisch sichtbaren Bereichen sind aber schon alle Orientierungen praktisch gleich oft vertreten und verhält das Gel sich wie ein isotropes Gebilde.

Wir wollen nun einfachheitshalber die Mizelle als zylindrische, starre Stäbchen auffassen und einige geometrische Betrachtungen anstellen über Gebilde, die aus parallel liegenden Zylindern aufgebaut sind.

Die dichteste Packung für parallele Zylinder ist die hexagonale, in der jeder Zylinder von sechs anderen berührt wird. Ist der Radius der Zylinder r und deren Achsenabstand a, so ist $a/r = 2$ (siehe Fig. 3).

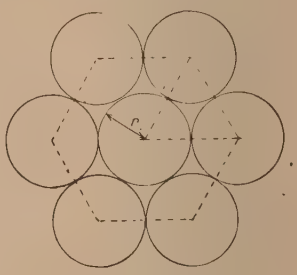


Fig. 3. Parallele Zylinder vom Radius r in dichtester (hexagonaler) Packung.

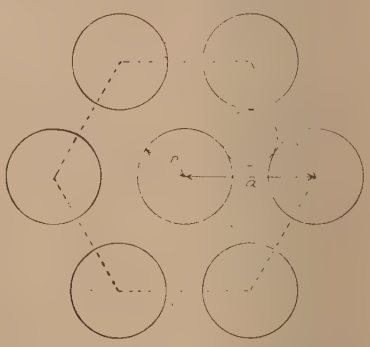


Fig. 4. Parallele Zylinder vom Radius r mit Abstand a zwischen den Achsen.

Wir wollen nun den Quellungsgrad Z des aus vielen Zylindern aufgebauten Körpers definieren als das Verhältnis zwischen dem Gesamtvolumen

[4]) O. Kratky, Kolloid-Z. **68**, 347 (1934).

[5]) Es sei weiter daran erinnert, daß in den niedrigmolekularen Flüssigkeiten nach den jüngsten physikalischen Untersuchungen in kleinsten Bereichen schon eine annähernde, dem Kristallgitter der betreffenden Substanz ähnliche Ordnung vorliegt, und es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch in Solen mit länglichen Teilchen der hier betrachteten Art eine solche Ordnung anzunehmen sei, welche dann natürlich bei der Gelatinierung erhalten bleibt. Vielleicht kann man auch eine Arbeit von V. A. Kargin und A. A. Stepanova, Acta physicochemica U.R.S.S. **6**, 183 (1937), in der die Kinetik der Koagulation der Azetylzellulose studiert und deren autokatalytischer Charakter dargetan wird, als eine Andeutung im gleichen Sinne betrachten.

und dem Volumen der Zylinder[6]). Im Falle der Fig. 3 ist $Z = 2\sqrt{3}/\pi = 1{,}103$. Der zwischen den Zylindern anwesende freie Raum im Körper beträgt in Proz. des Gesamtvolums: $b = 100\left(1 - \frac{1}{Z}\right)$ Proz. und ist somit 9,3 Proz.

Als Bild eines gequollenen Gelbereichs betrachten wir die Anordnung der Fig. 4, in der die parallelen Stäbchen ebenfalls hexagonal angeordnet sind, aber mit einem Achsenabstand $a > 2r$. Man findet dann:

$$Z = \frac{a^2\sqrt{3}}{2\pi r^2} \text{ und } \frac{a}{r} = \sqrt{\frac{2\pi Z}{\sqrt{3}}} = 1{,}905\sqrt{Z}.$$

Der Radius ϱ des in der Fig. 4 gestrichelt gezeichneten Kreises, welcher den größten Querschnitt des größten kugelförmigen Körpers darstellt, welcher in den Körper eingebaut werden kann, berechnet sich zu:

$$\varrho = \frac{1}{3} r \left(\frac{a}{r}\sqrt{3} - 3\right),$$

eine Größe, auf die wir gleich zurückkommen.

Die Vorstellung der Ordnung in kleinsten Bereichen und der verwackelten Parallelität hält inne, daß Aufbau und Dichte des gesamten Körpers praktisch aus Aufbau und Dichte eines kleinen Bereiches hergeleitet werden kann.

Wir betrachten nun zwei experimentelle Beispiele von trocknen isotropen Zellulosefäden:

1. Für einen lufttrockenen isotropen Zellulosefaden wurde durch Messung von Länge, Durchmesser und Gewicht das spez. Gewicht 1,49 gefunden (Genauigkeit der Messungen etwa ein Proz.). Der Feuchtigkeitsgehalt betrug 11,1 Proz. der Trockensubstanz. (1 g Substanz enthält 0,90 g Zellulose und 0,10 g Wasser.) Nehmen wir an, daß die Zellulose darin ganz in der Form gleichförmiger zylindrischer Mizellen angeordnet sei, mit dem röntgenographisch für Hydratzellulose ermittelten spez. Gewicht 1,58, dann nimmt in 1 g des Fadens mit dem Volum 1:1,49 = 0,672 ccm, die Zellulose und ein Volum von 0,9:1,58 = 0,570 ccm ein und der freie Raum beträgt somit 0,101 ccm (= 15 Proz.)

2. Für einen anderen isotropen Zellulosefaden wurde das spez. Gewicht 1,47 ermittelt (Genauigkeit der Messungen etwa 1 Proz.), bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 14,5 Proz. auf Trockengewicht bezogen (1 g Substanz enthält 0,873 g Zellulose und 0,127 g Wasser). Das Volum von 1 g des Fadens betrug somit 0,678 ccm, das Volum der Zellulose 0,553 ccm und der freie Raum 0,125 ccm (= 21 Proz.).

Diese Beispiele[7]) ergeben, daß in der lufttrockenen Zellulose die Packungsdichte der Mizelle sich dem Falle der Fig. 3 schon sehr dicht nähert, und es muß daher angenommen werden, daß in der völlig trocknen Substanz die Mizelle praktisch nach dem Schema der Fig. 3 angeordnet liegen und einander somit dicht berühren. Es gilt dies gleichwohl für die isotropen sowie für die gut ausgerichteten Strukturen, deren spez. Gewicht und Wassergehalt innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmt.

In der Tabelle I haben wir auf der Basis des Schemas der Fig. 4 für verschiedene Quellungsgrade Z das Verhältnis a/r, den Prozentsatz freier Raum und den Radius ϱ der „eingeschriebenen Kugel" (vgl. oben) zusammengestellt.

Tabelle I.

	Z	a/r	b in Proz.	ϱ
a	1,103	2	9,3	0,15 r
b	1,25	2,13	20	0,23 r
c	2	2,69	50	0,56 r
d	5,5	4,26	81,8	1,46 r
e	11,5	6,46	91,3	2,73 r

Der Fall a entspricht der dichtesten Packung; der Fall b dem oben gegebenen Beispiel 2 eines lufttrockenen Fadens; Fall c entspricht dem Quellungsgrade in Wasser wieder aufgequollener trockner Fäden, Fall d und Fall e den Quellungsgraden frischer isotroper Zellulose- bzw. Zellulosexanthogenat-Fäden, wie sie bei den Versuchen in der II. Mitteilung verwendet worden sind. Der Quellungsgrad 2 (Fall c) entspricht auch etwa der Quellung aller handelsüblichen Hydratzellulosefilme und Fäden.

Die Größe 2ϱ ist ein Maß für die Maximalgröße der kugelförmigen Objekte, welche man ins

[6]) Diese Definition weicht also ab von der in den früheren Mitteilungen gebrauchten. Hier wurde der Quellungsgrad definiert als das Verhältnis zwischen dem Gesamtvolum und dem Volum der im Gel vorhandenen lufttrocknen Zellulose. Für größere Quellungsgrade ergeben aber beide Definitionen praktisch die gleiche Zahl.

[7]) Nimmt man für die Zellulose nicht das röntgenographisch ermittelte spez. Gew. zu 1,58 an, sondern das von Davidson [J. Text. Inst. **18**, T 175 (1927)] in Helium für merzerisierte Zellulose ermittelte von 1,55, dann findet man den „freien Raum" in obigen Beispielen 13,5 bzw. 16,7 Proz. Nimmt man weiter für das spez. Gew. des in diesen lufttrockenen Fäden adsorbierten Wassers den Wert 1,4 an (welcher sich aus pyknometrischen Bestimmungen des spez. Gew. der Zellulose in Wasser herleiten läßt), dann nimmt das Wasser in den Beispielen 1 und 2 10,5 Proz. bzw. 13,5 Proz. des Gesamtvolumens ein.

Gel einlagern kann, und ist vielleicht nach der Frey-Wyssling'schen Methode der Einlagerung submikroskopischer Schwermetallkristalle[8]) der experimentellen Verifikation zugänglich. Um sie zu errechnen, braucht man aber die Kenntnis der absoluten Größe von r. Aus anderen Arbeiten (vgl. II. Mitt.) geht hervor, daß man 20—30 Å als eine vernünftige Schätzung der Größe von r ansehen darf. Es folgt daraus, daß man für die Größenordnung der einlagerungsfähigen Teilchen etwa 22—24 Å bei der gewöhnlichen, in Wasser gequollenen Hydratzellulose annehmen kann, während in den Fällen d und e der Tabelle I die Größenordnungen 60—90 Å bzw. 110—160 Å zu erwarten wären. Frey-Wyssling (loc. cit.) fand bei aus Viskose herkömmlicher, feuchter Hydratzellulose Teilchen in der Größe von 50 Å. In der gleichen Größenordnung liegen die Bestimmungen der Porengröße von Mc Bain und Kistler an feuchten Zellophanmembranen nach der Durchblasmethode von Bechhold (40–60 Å)[9]).

Man könnte sich schließlich noch denken, daß in den Fällen d und e die Teilchen in kleinsten Bereichen dichter gelagert sind und daß sich anderseits stellenweise größere Hohlräume bilden. Es könnte dann eine Art sekundäre Waben- oder Netzstruktur vorliegen. Wir halten diese Annahme aber deshalb für sehr unwahrscheinlich, da es in diesem Falle wieder sehr schwer zu erklären wäre, daß die trocknen isotropen und anisotropen Gele das gleiche spez. Gewicht aufweisen. Diese Schwierigkeit trifft ja für jedes netzartige Strukturbild zu (vgl. II. Mitt., Abschn. E). Im folgenden werden wir daher daraus die Konsequenz ziehen und an einer homogenen Stäbchenverteilung festhalten.

3. Das Strukturbild der kleinsten Bereiche.

In der Fig. 5 ist die Packung der Zylinder nach dem Schema der Fig. 4 und nach den Daten der Tabelle I für lufttrockne Zellulose mit 14,5 Proz. Feuchtigkeitsgehalt ($Z = 1 \cdot 25$) ungefähr maßgerecht im Längsschnitt gezeichnet. In diesem Schema müssen nun die gefransten Mizellen mit ihren büschelartig herausragenden Kettenenden eingepaßt werden.

Es kann dies dann wohl kein anderes Schema mehr ergeben als das, welches in Fig. 6 dargestellt worden ist. Da die Zylinder hier nicht mehr un-

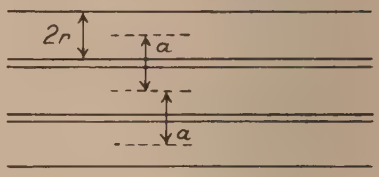


Fig. 5. Packung der Zylinder für $Z = 1 \cdot 25$.

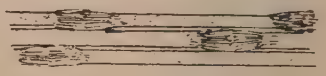


Fig. 6. Anordnung der Mizelle in lufttrockner Hydratzellulose. $Z = 1 \cdot 25$.

endlich lang sind, tragen nun aber auch die nicht mit Zelluloseketten angefüllten Räume zwischen den Köpfen der Mizellen zum „freien Raum" bei, und folglich wird das Verhältnis a/r in Wirklichkeit eher noch etwas geringer sein, als dem Schema der Fig. 5 entspricht. Es ist daher zu schließen:

1. In der lufttrocknen Zellulose liegen die Mizellen in der Länge sowie auch mit ihren Köpfen praktisch gegeneinander.

2. Die Fransenbüschel sind fast ganz geschlossen, da es keinen Raum gibt, der es gestatten würde, einen größeren Öffnungswinkel der Büschel anzunehmen.

In den Fig. 7 und 8 sind die entsprechenden Schemata für den Quellungsgrad $Z = 2$ gezeichnet worden.

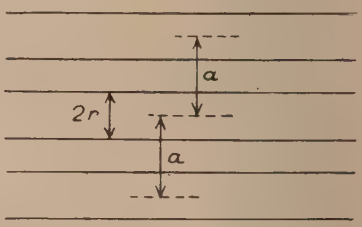


Fig. 7. Packung der Zylinder für $Z = 2$.

Fig. 8. Anordnung der Mizelle bei in Wasser gequollener Hydratzellulose ($Z = 2$).

Auch hier wird natürlich der Abstand a verringert werden durch die Unterbrechung der Zylinderkörper, aber er läßt noch genügend Raum für eine gewisse Spreitung der Kettenbüschel.

Wenn man das Schema der Fig. 8 betrachtet, sieht man, daß (besonders wenn die Länge der

[8]) Frey-Wyssling, Naturwiss. **25**, 79 (1937); Protoplasma **27**, 372 (1937).

[9]) J. W. Mc Bain und S. S. Kistler, J. gen. Physiol. **12**, 187 (1928); Trans. Faraday Soc. **26**, 157 (1930); vgl. E. Valkó, Kolloidchem. Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937), 61 ff.

kristallinen Bereiche nicht sehr groß ist) die Quellung zumindest zu einem großen Teil eine Quellung der amorphen Bereiche sein muß[10]), wie wir es in den vorigen Mitteilungen schon als Vermutung ausgesprochen haben.

Auch die dort ausgesprochene Möglichkeit, daß ein regenschirmartiges Öffnen und Schließen der Kettenbüschel mit dem Quellen und Entquellen einhergeht, wird uns in diesem Bilde eigentlich notwendig aufgedrungen, und zwar besonders, wenn man nun auch die Zustände höheren Quellungsgrades (Tabelle Id und e) mit in Betracht zieht. Die kürzesten Entfernungen zwischen den Zylindermänteln werden hier nämlich so groß (in der Größenordnung von 40 bis 100 Å), daß ein fester Zusammenhang nur noch denkbar ist, wenn die Mizelle durch die gespreiteten Kettenbüschel der „amorphen Bereiche" buchstäblich miteinander verbunden sind[11]) [siehe Fig. 9].

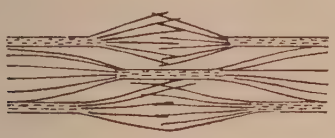


Fig. 9. Anordnung der Mizelle in stark gequollener Zellulose ($Z = 5 \cdot 5$).

Es ist natürlich auch durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, daß „lose" Kettenenden nicht nur an den Mizellköpfen vorkommen, sondern daß auch sonst an ihrer Oberfläche Kettenenden hinausragen. Es bringt dies keine wesentliche Änderung in unseren Betrachtungen. Wir müssen uns nun aber von den folgenden Fragen Rechenschaft geben:

1. Welcher Art sind die verbindenden Kräfte?

2. Wie soll man sich den Mechanismus der Spreitung der Kettenbüschel denken?

3. Wieso ist die Quellung oberhalb von $Z = 2$ irreversibel und erst unterhalb dieser Zahl umkehrbar?

Zu 1. Von den Kräften haben wir uns schon in der II. Mitt. (vgl. dort Abschn. B) Rechenschaft gegeben. Die immer vorhandene, annähernd parallele Lage benachbarter Mizelle macht es wahrscheinlich, daß die dort in die Theorie eingeführten „Berührungsstellen" meistens einen ziemlich langen Kettenabschnitt umfassen.

Zu 2. und 3. Aus anderen Arbeiten geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß in den meisten Lösungen der Zellulosederivate (Wir wollen uns hier weiterhin aber einfachheitshalber auf Viskose beschränken) die Mizelle nur an ihrer Oberfläche mit substituierten lyophilen Gruppen besetzt sind[12]). Die Xanthogenatreste sitzen also ausschließlich oder fast ausschließlich auf den lose hinausragenden Kettenenden. Die stark hydratisierten Stellen treiben, unterstützt durch die Brown'sche Bewegung, die Kettenbüschel in der Lösung auseinander[13]).

Bei der primären Koagulation hat die „Quellung" der einzelnen Teilchen schon etwas abgenommen, und es ist durchaus denkbar, daß die Teilchen sich vorzugsweise in solcher Weise gegenseitig anlagern, daß an den Berührungsstellen möglichst viele und lange Kettenabschnitte einander parallel liegen, was dann zugleich eine Parallelrichtung der Teilchenachsen zur Folge hat. Wie in der II. Mitteilung dargetan ist, entsteht zunächst eine weitmaschige Struktur ($Z = 11 \cdot 5$), die nach Entfernung aller Xanthogenatgruppen weiter entquillt, aber immer noch einen hohen Quellungsgrad ($Z = 5 \cdot 5$) beibehält. Die anziehenden Kräfte zwischen den sich berührenden Ketten und Kettenbündeln sind offenbar nicht groß genug, um eine weitere Kontraktion des Gels unter Austreiben des Wassers herbeizuführen. Strukturen, wie in der Fig. 10a schematisch angedeutet sind, bleiben beständig. Erst durch Forcieren der Annäherung, wie z. B. durch Eintrocknen bzw. durch Deformation des Gels, findet eine weitere Annäherung statt [Fig. 10b] [14]).

Daß nun beim Eintrocknen und dichtem Zusammenlegen der Struktur diese sich nicht dauernd schließt und auch die büschelartigen Mizellköpfe nicht ganz wieder zu kristallinen Be-

[10]) In den Fig. 6 und 8 ist l/d etwa gleich 16. Für die Wirklichkeit liegen die Schätzungen etwa zwischen 6—12.

[11]) Vgl. Mitt. II, Abschn. B. Wir können uns hier nicht mehr, wie dort getan wurde, der Schwierigkeit der großen Abstände entziehen durch die Annahme netzartiger Strukturen, da Parallelität in kleinsten Bereichen vorausgesetzt werden muß; übrigens konnte man auch hier die durch Ketten verbundenen Mizellen als „netzartige" Struktur auffassen.

[12]) Das Röntgenbild des Zellulosexanthogenats zeigt z. B. noch die Interferenzen der Alkalizellulose; der Schwefelkohlenstoff hat daher die kristallinen Bereiche der Mizellen wenigstens zum Teil unangegriffen gelassen. Vgl. Schramek und Succolawsky, Die Kunstseide **18**, 235 (1936). Siehe auch Lieser, Ann. **522**, 56 (1936); **528**, 276 (1937); Kolloid-Z. **81**, 234 (1937).

[13]) Dies geht so weit, daß in der Viskose keine ausgesprochen länglichen Teilchen anzunehmen sind. So konnte bei der Viskose z. B. nie eine Strömungsdoppelbrechung nachgewiesen werden. (In der Viskose ist allerdings außerdem noch eine intramizellare Quellung — Gegenwart eines Natronzellulosegitters — anzunehmen.)

[14]) Vgl. II. Mitt., Abschn. B.

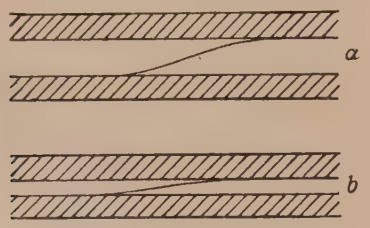


Fig. 10a u. b

reichen werden und beim Wiederanfeuchten in beschränktem Maße wieder aufgehen können (bis zu $Z = 2$), ist dadurch zu verstehen, daß gerade durch das stattgefundene Zusammenkleben von Kettenenden mit benachbarten Mizellen und vielleicht auch durch teilweises Ineinanderdringen der Kettenenden einander gegenüberliegender Mizellköpfe (Fig. 11), die gittermäßige

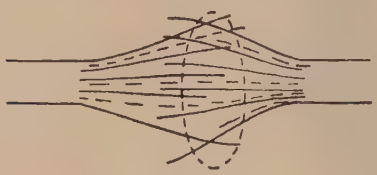


Fig. 11

Ordnung dort stark gestört bleibt und äußerst feine Räume verbleiben, in der nachher das Wasser wieder vordringen kann. Das entwickelte Strukturbild enthält also genügende Anhaltspunkte für das Übrigbleiben einer genügenden Anzahl „Fehlstellen" in der gittermäßigen Anordnung der Kettenenden, um von der bleibenden Quellungsfähigkeit Rechenschaft zu geben. Bei der Sulfidierung der alkalisierten Fasern sind es ebenfalls insbesondere die auch dort vorhandenen Fehlstellen im gittermäßigen Gefüge, wo die Reaktion einsetzt und Xanthogenatgruppen eingepflanzt werden.

In der Fig. 12 geben wir eine schematische Vorstellung eines Ausschnittes aus einem gequollenen isotropen Hydratzellulosegel. Die kristallinen Bereiche sind durch Rechtecke, die freien Kettenenden durch Linien dargestellt. Der Verlauf der letzteren ist nur angedeutet, während deutlichkeitshalber auch nur wenige Ketten gezeichnet worden sind.

Von der Quellung und Entquellung einer solchen Struktur kann man sich nun bequem eine Vorstellung machen, indem man diese mit einer veränderten Spreitung der amorphen Bereiche (also der Kettenbüschel) in Parallele setzt[15]).

[15]) Beschreiben läßt sich diese Veränderung auch mit Hilfe einer Veränderung des mittleren „Klebewinkels" β der Kettenenden; vgl. weiter unten Fig. 14.

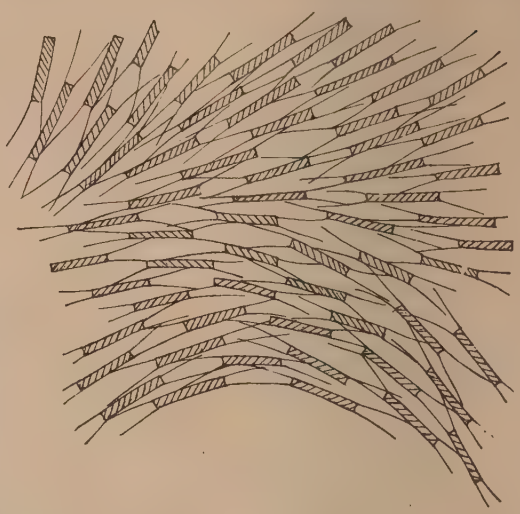


Fig. 12. Schematische Darstellung der Mizellarstruktur; verwackelte Parallelität.

Auch das geringe, nahezu der Zylinderpackung der Fig. 1 entsprechende Trockenvolum ist mit Hilfe dieser Vorstellung auch für die isotropen Gebilde gut zu erklären.

4. Das Strukturbild der isotropen Hydratzellulosegele und die Vorgänge bei ihrer Deformation.

Das im vorigen Abschnitt entwickelte Strukturbild gründet sich hauptsächlich auf geometrische Bedingungen der Raumerfüllung in Verbindung mit der Annahme gefranster Mizellen. Jetzt müssen wir uns noch mit den folgenden Punkten abfinden:

1. Nach den Ergebnissen von Kratky und unseren vorigen Arbeiten über die Quellungsanisotropie gedehnter Fäden verhalten sich die Gele bei der Deformation, als ob netzartige Strukturen vorliegen.

2. Es muß von den in der II. und III. Mitteilung studierten Erscheinungen der elastischen und bleibenden Deformation Rechenschaft gegeben werden, unter Beibehalten der wesentlichen Züge der dort darüber entwickelten theoretischen Gedanken.

Auf den ersten Blick ist in dem Strukturbilde der Fig. 12 von netzartigen Strukturen in dem früher gemeinten Sinne nicht viel übrig geblieben, während es auch schwierig erscheint, über die Vorgänge bei der Deformation einer solchen Struktur qualitative Aussagen zu machen, geschweige quantitative Berechnungen, wie sie in der I. Mitteilung für viel einfachere netzartige

Gebilde gegeben wurden, durchzuführen. Es gibt aber, glauben wir, eine einfache Überlegung, deren Anwendung in diesem Falle zu einer befriedigenden Arbeitshypothese führt, welche die Verhältnisse wenigstens in großen Zügen zu klären vermag. Ein mit einer klebrigen Flüssigkeit bestrichener, auf eine glatte feste Unterlage gelegter Papierbogen kann durch Ziehen in der Papierebene (vgl. Fig. 13a) nur mit Hilfe einer großen Kraft in Bewegung gebracht werden,

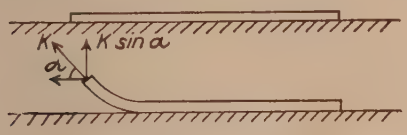


Fig. 13a u. b

wenn die Festigkeit des Papiers dieser Kraft überhaupt Stand hält. Durch Ziehen in der auf der Papierebene senkrechten Richtung läßt sich der Bogen aber verhältnismäßig leicht von der Unterlage abheben. Zieht man am Bogen in der Richtung α (Fig. 13b), dann ist die Leichtigkiet, mit der der Bogen von der Unterlage entfernt werden kann, eine Funktion von $\sin \alpha$.

Die Art und Weise, in der nun die Ketten und Mizellen in ihrer nach obigen Ausführungen immer annähernd parallelen Lage durch van der Waalssche (oder sonstige) Bildungskräfte miteinander „verklebt" sind, ist durchaus mit dem Bilde des „Leimens" vergleichbar. Wird eine Gelstruktur, wie die in der Fig. 12 dargestellte, einer dehnenden Kraft unterworfen (ein „Spannungsfeld" in ihr erzeugt), dann werden die Bereiche, deren Orientierungsrichtung senkrecht zur Deformationsrichtung steht, der Spannung leicht nachgeben und „plastisch" auseinander gezogen werden (siehe Fig. 14a).

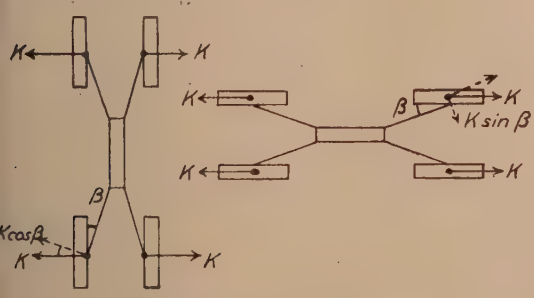


Fig. 14a. Strukturelement; Orientierung senkrecht zur Dehnungsrichtung.

Fig. 14b. Strukturelement; Orientierung parallel zur Dehnungsrichtung.

Die Bereiche, deren Orientierungsrichtung parallel ist, bieten dagegen der Deformation erheblichen Widerstand (Fig. 14b). Die Bereiche, deren Orientierungsrichtung einen Winkel α mit der Deformationsrichtung bildet, befinden sich in einem intermediären Zustand.

In einem makroskopischen isotropen Gelstück sind nun alle Orientierungsrichtungen gleich oft vertreten. Die Fig. 15a stellt schematisch einen Querschnitt durch ein solches Gelstück vor. Es sind darin die Bereiche, welche eine der X-Rich-

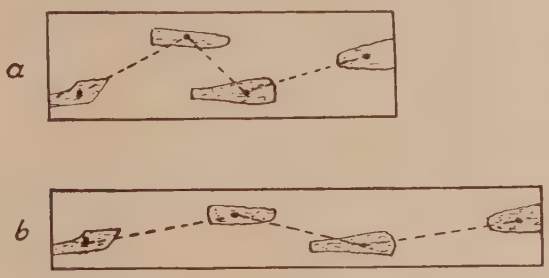


Fig. 15. Schema eines Gels; a vor, b nach der Dehnung. In der X-Richtung orientierte Bereiche schraffiert.

tung parallele Orientierung ($\alpha = 0$) aufweisen, schraffiert angegeben. Unterwirft man das Gel einer Dehnung in der X-Richtung, dann bleiben zunächst diese Bezirke unverändert, während diejenigen Bereiche, deren Orientierung in der Nähe von $\alpha = {}^1/_2\pi$ liegt, der Deformation zuerst unterliegen, plastisch zu fließen anfangen und ganz oder zum Teil auseinander gezogen werden. Durch die auftretenden Verschiebungen verschieben sich die Lagen der schraffierten Bezirke relativ zueinander (Fig. 15b), und es ist leicht einzusehen, daß dann in den zwischengelegenen Gelbezirken eine Drehung der Mizelle nach der X-Richtung hin stattfinden muß und zugleich damit eine zunehmende Vergrößerung der nach X orientierten Bezirke[16]). Die Struktur verfestigt sich allmählich, da die Bezirke geringsten Wider-

[16]) Bei einer näheren Betrachtung der Kräfte, welche auf einem in der Richtung α orientierten Strukturelement, ähnlich der Fig. 11, wirken, läßt sich zeigen, daß ein Kräftepaar (Drehpaar) auftritt mit einem Moment proportional $\sin(\alpha+\beta) + \sin(\alpha-\beta) = 2 \sin \alpha \cos \beta$, wenn β den „Klebewinkel" der Mizellfransen (vgl. Fig. 14) darstellt. Allerdings tritt nur dann eine Drehung nach der X-Richtung auf, solange der Orientierungswinkel $\alpha < {}^1/_2\pi - \beta$ ist. Für α zwischen ${}^1/_2\pi$ und ${}^1/_2\pi - \beta$ ist der Drehsinn des Kräftepaares entgegengesetzt mit einem Moment gleich $2 \cos \alpha \sin \beta$. Es ist also mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Bereiche mit α innerhalb ${}^1/_2\pi \pm \beta$ nicht zur X-Achse, sondern nach der Stellung $\alpha = {}^1/_2\pi$ zudrehen und dann dort „aufgelöst" werden.

standes ein immer kleineres α aufweisen. Die Dehnungsfähigkeit hört auf, wenn alle Bereiche der X-Richtung annähernd parallel orientiert sind.

Wir wollen nun versuchen, einen Einblick darin zu bekommen, wie die Quellungsanisotropie als Funktion der Dehnung nach dem entwickelten Strukturbild verlaufen muß. Die betreffende Kurve wird, wie es das Experiment erfordert, ähnlich der sein, welche man für netzartige Strukturen im Sinne der I. Mitteilung berechnet, und also zuerst einen langsamen und dann einen steilen Anstieg bis zur Dehnungsgrenze aufweisen. Es läßt sich nämlich zeigen, daß die Deformation einer Struktur, wie sie oben beschrieben wurde, eine große Ähnlichkeit mit dem Kratky'schen Bilde der Netzstruktur — eine Kette von an den Enden miteinander beweglich verbundenen Stäbchen (Fig. 16) — aufweisen muß. Es kann dies gezeigt werden, indem wir versuchen, den maximalen Dehnungsgrad v_{max} einer Gelstruktur der betrachteten Art zu berechnen.

Fig. 16. Schematisches Bild der Netzstruktur nach O. Kratky.

Betrachtet man einen makroskopischen isotropen Gelfaden nach der Fig. 15, in dem also Mizellbereiche in allen möglichen Orientierungsrichtungen vorhanden sind, dann wird es immer möglich sein, durch den Faden von links nach rechts eine oder mehrere ununterbrochene, räumlich gebogene, bzw. im Zickzack verlaufende Linien hindurch zu ziehen, welche ausschließlich der X-Richtung parallele bzw. annähernd parallele Mizellbereiche durchlaufen. In der Fig. 17 ist ein kleiner Abschnitt einer solchen Linie in einem schematisch dargestellten submikroskopisch kleinen Abschnitt des Gels durch eine punktierte Kurve dargestellt.

Diese Linien stellen somit Linien von in erster Annäherung unveränderlicher Länge dar, welche bei der Dehnung allmählich zu einer geraden Linie gestreckt werden und deren Länge den maximalen Dehnungsgrad v_{max} bestimmt. Wir verteilen nun eine solche Linie (s. Fig. 18) in unendlich viele kleine, praktisch als gerade zu betrachtende Stückchen gleicher Länge a. Durch die völlige Unordnung in der Verteilung der Orientierungsrichtungen der kleinsten Bereiche muß auch an der Kurve die Bedingung gestellt werden,

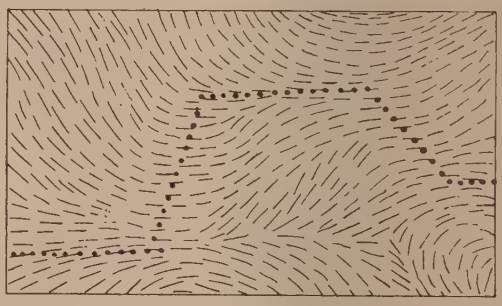


Fig. 17. Submikroskopischer Bezirk aus einem isotropen Gelfaden in schematischer Darstellung. Die punktierte Linie durchläuft ausschließlich Bereiche mit einer Orientierung $\alpha = 0$.

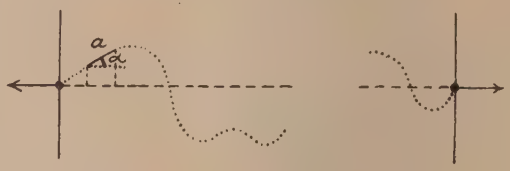


Fig. 18.

daß jede Orientierung α eines Kurvenelementes a mit Bezug auf die X-Richtung in der gesamten Kurve gleich oft vertreten ist und eine Wahrscheinlichkeit J hat, welche für alle Werte von α dieselbe ist.

Die Projektion eines jeden Kurvenelementes auf die B-Achse ist $a \cos \alpha$ und die Länge des ungedehnten Fadens also $l_0 = \Sigma\, a \cos \alpha$. Sei die gesamte Anzahl der Kurvenelemente N, dann ist die Anzahl Elemente mit einer Orientierung zwischen α und $\alpha + d\alpha$ im dreidimensionalen Fall:

$$dN = 2\pi \sin \alpha\, d\alpha \cdot J \text{ [17]}.$$

Die Länge des isotropen Fadens ist also:

$$l_0 = \int_0^{1/2} 2\pi\, aJ \sin \alpha \cos \alpha\, d\alpha.$$

Die Integration ergibt:

$$l_0 = \pi\, aJ.$$

Die Länge l des maximal gedehnten Fadens ist natürlich $= Na$. Und da $N = 2\pi J$ ist:

$$v_{max} = l/l_0 = 2.$$

Dieser Wert entspricht ungefähr der Größenordnung der experimentell beobachteten maximalen Dehnungsgrade gequollener isotroper Fäden. Der maximale Dehnungsgrad einer (mathematisch ganz analogen) Kratky'schen Kette

[17]) Vgl. I. Mitt.: Kolloid-Z. **81**, 146 (1937).

nach Fig. 16 beträgt für den dreidimensionalen Fall ebenfalls gleich 2 [18]).

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Deformation der ganzen, um die betrachteten Linien herum liegenden Struktur ebenfalls der Streckung einer Kratky'schen Kette ungefähr analog verlaufen muß und also auch der Verlauf der Quellungsanisotropie der für den Kratky-schen Fall berechneten ähnlich sein wird.

Bedenkt man nun noch, daß es in einem makroskopischen Faden wohl mehrere von den in Fig. 18 betrachteten Kurven geben wird und sich bei der Streckung ihr mittlerer Abstand sicher verkleinern muß, dann ist es ebenfalls klar, daß diese Strukturen bei der Dehnung, wie es das Experiment auch verlangt, eine Volumkontraktion unter Auspressen von Quellflüssigkeit aufweisen müssen.

5. Die Quellungsanisotropie als Funktion der Dehnung im Falle der „Kratky'schen Kette".

In der I. Mitteilung wurde der Verlauf der Quellungsanisotropie Q als Funktion des Dehnungsgrades v für das Kratky'sche Bild unter vereinfachten Annahmen berechnet für Filme mit Ringfaserstruktur, wobei man mit einer zweidimensionalen Behandlung auskommt. Indessen hat nun Herr Dr. O. Kratky (Wien) uns freundlicherweise die Ergebnisse einer strengen Rechnung für den dreidimensionalen Fall zur Verfügung gestellt[19]).

Die Wahrscheinlichkeitsfunktion für die Stäbchenorientierung nach einer Dehnung v beträgt danach:

$$\frac{J_\alpha}{J_0} = t \Big/ \left(t \sin^2 \frac{1}{2}\alpha + \cos^2 \frac{1}{2}\alpha\right)^2,$$

während:

$$v = \frac{2}{t-1}\left(t + 1 + \frac{4t}{t-1} ln \frac{t+1}{2t}\right).$$

Es sind dann weiter noch Stäbchen vorhanden mit einer Orientierung zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha_g = 2$ arc tg $t^{-1/2}$. Durch Einsetzen der mit Hilfe dieser Beziehungen für verschiedene Werte von v zu berechnenden J_α/J_0-Werte in die in der ersten Mitteilung abgeleitete allgemeine Formel für die Quellungsanisotropie im Falle einer räumlichen Stäbchenverteilung:

$$Q = \frac{1 - 0{\cdot}33 \int_0^{\alpha_g} (J_\alpha : J_0) \sin^3 \alpha \, da}{\int_0^{\alpha_g} (J_\alpha : J_0) \sin^2 \alpha \, da}$$

läßt sich Q für jeden Dehnungsgrad v berechnen.

Tabelle II. Quellungsanisotropie Q als Funktion des Dehnungsgrades v nach dem Bilde der räumlichen Kratky'schen Kette.

Q	v	Q	v
1,0	1,0	1,81	2,37
1,225	1,14	1,887	3,07
1,45	1,36	1,935	3,92
1,52	1,48	1,970	6,48
1,725	1,97	1,998	17,7
		2,0	∞

Das zahlenmäßige Ergebnis ist in der Tabelle II für einige v-Werte zusammengestellt. Den Kurvenverlauf zeigt die gestrichelte Kurve B in der Fig. 19. Die gestrichelte Kurve A gibt die für den Fall des kubischen Raumnetzes (vgl. I. Mitteilung) abgeleitete Kurve. Die ausgezogenen Kurven entsprechen den experimentellen Ergebnissen der Fig. 21 aus der II. Mitteilung (bei der v_3 als Maß der Dehnung genommen wurde, vgl. dort).

Das Kratky'sche Bild ergibt also einen ähnlichen Verlauf, wie das in der II. Mitteilung

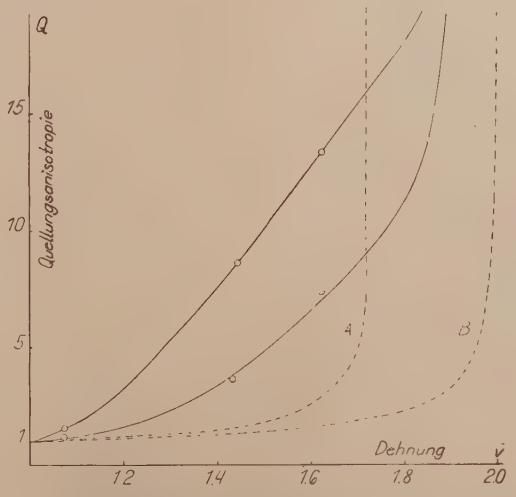


Fig. 19. Quellungsanisotropie als Funktion des Dehnungsgrades; experimentelle Kurven ausgezogen, theoretische Kurven gestrichelt. A kubisches Raumnetz, B Kratky'sche Kette (räumlich).

[18]) Für den früher von Kratky betrachteten zweidimensionalen Fall (vgl. I. Mitt.) findet man $v_{max} = {}^1/_2 \pi = 1{,}57$.

[19]) Es wurde in diesen Rechnungen nicht wie früher (vgl. I. Mitt.) eine Drehungsgeschwindigkeit der Stäbchen proportional α, sondern eine solche proportional sin α zugrunde gelegt, eine in Anbetracht der obigen Ausführungen wahrscheinlichere Annahme. Das Endergebnis ist jedoch wenig verschieden.

betrachtete primitivere Bild des kubischen Netzes. Jenes führt jedoch zu einer maximalen Dehnung von 2,0 und dieses zu einer maximalen Dehnung von 1,73. Die experimentell gefundenen maximalen Dehnungsgrade isotroper Fäden bewegen sich zwischen 2 und 2,3 und ergeben daher mit dem Kratkyschen Bilde eine bessere Übereinstimmung.

Das immer wieder ins Auge fallende Ergebnis, daß die experimentellen Werte der Quellungsanisotropie im Anfang des Dehnungsvorganges schneller ansteigen als nach der Theorie, wurde schon in der II. Mitteilung (Abschnitt D) diskutiert. Im Lichte des oben entwickelten Strukturbildes wäre die früher angenommene unterschiedliche Deformierbarkeit der „Zellen" des Raumnetzes hier etwa in Verbindung zu bringen mit einer Heterodispersität der Mizelle (vgl. auch nächsten Abschnitt). Es ist aber ebenfalls möglich, daß die Dehnung der einzelnen Glieder der Kratky'schen Kette nicht nach der Sinusfunktion (siehe Fußnote 19), sondern nach einem anderen Gesetze stattfindet.

6. Bemerkungen zur Theorie der Ordnung in kleinsten Bereichen.

Das hier entwickelte Strukturbild beruht weitgehend auf der Tatsache, daß isotrope und anisotrope Fäden im trocknen Zustande das gleiche spez. Volumen aufweisen und auf der Annahme stäbchenförmiger kristalliner Mizellbereiche. Es könnte der Einwand aufkommen, daß bei den untersuchten, aus Viskose hergestellten Objekten ein erheblicher Anteil an amorpher Substanz vorhanden sein dürfte. Wenn die kristallinen Stäbchen von letzterem mengenmäßig weit übertroffen würden, wären die geschilderten Volumverhältnisse auch denkbar bei einer Netzstruktur, wie sie in der II. Mitteilung geschildert worden ist.

Durch vergleichende Versuche mit Objekten, die aus reinster und möglichst wenig abgebrochener Zellulose hergestellt sind, ließe sich wahrscheinlich eine Entscheidung herbeiführen. Bedenkt man aber, daß an gewöhnlichen Viskosefäden eine spez. Doppelbrechung bis zu 0,042 nachgewiesen worden ist[20]), während als Höchstwert für die spez. DB. der Hydratzellulose etwa 0,054 gefunden wurde [merzerisierter Flachs][21]), dann wäre also in den Viskosefäden der Gehalt an kristalliner Substanz auf etwa 80 Proz. zu schätzen, ein Prozentsatz, der im Hinblick auf die Annahme der gefransten Mizelle auch bei dem in dieser Arbeit entworfenen Strukturbild kaum höher zu veranschlagen wäre.

7. Die elastischen und mechanischen Eigenschaften der Hydratzellulosegele.

Es bleibt nun zu untersuchen, ob das entwickelte Strukturbild auch von den beobachteten elastischen Eigenschaften und von dem Kraft-Dehnungsdiagramm qualitativ Rechenschaft geben kann.

Nach dem Prinzip, daß die schwächsten in einem System vorkommenden Bindungen das Ausmaß, in welchem eine Deformation ohne Platzwechsel der Teilchen rein elastisch stattfinden kann, bestimmt[22]), ist es klar, daß kleine Deformationen eines gequollenen isotropen Gels nur ganz geringe Kräfte erfordern und völlig elastisch sind. Diese „schwächsten Bindungen" stellen ja die Bereiche mit einer Orientierung $\alpha \sim {}^1/_2\,\pi$ (Fig. 14a) dar. Der Mechanismus der elastischen Verformung wäre in den senkrecht zu ihrer Achse auf Biegung beanspruchten Fransen zu erblicken. Bei fortgesetzter Dehnung setzt hier aber alsbald ein plastisches Fließen ein, wobei der elastische Dehnungsanteil sich zugunsten des nicht elastischen allmählich verringert (vgl. II. Mitteilung, Abschnitt C). Zugleich fängt nun aber auch die Volumkontraktion des Gels an, die Kettenbüschel werden komprimiert, und es bilden sich gemäß den in der II. Mitteilung entwickelten Ansichten neue irreversible Berührungsstellen zwischen den Teilchen hinzu[23]), die bei der Aufquellung aber teilweise wieder aufgehoben werden können[24]).

Die Tatsache, daß die völlige Umkehrbarkeit der Volumkontraktion bei der Aufquellungsretraktion gerade aufhört, im Moment wo der elastische Dehnungsanteil sein Minimum erreicht, ist mit Hilfe des neuen Bildes, mangels einer genauen quantitativen Grundlage, allerdings noch nicht zu erklären.

Die allmähliche Verfestigung der Struktur, welche in dem Kraft-Dehnungsdiagramm der gequollenen isotropen Fäden[25]) zum Ausdruck

[20]) L. H. Bredée, Chem. Weekbl. **30**, 51 (1933).

[21]) J. M. Preston, Trans. Faraday Soc. **29**, 65 (1933); Valkó, loc. cit. S. 52.

[22]) Vgl. R. Houwink, Kolloid-Z. **77**, 185 (1936). Derselbe Autor hat in seinem Buche: Elasticity, Plasticity and Strukture of Matter (1937), 248 (erscheint demnächst in deutscher Übersetzung, Dresden 1938), auch schon die Möglichkeit erörtert, daß Kontraktionen, welche beim Befeuchten gedehnter Zellulosefäden beobachtet werden, mit durch die „Fransen" hervorgerufenen elastischen Erscheinungen zusammenhängen könnten.

[23]) Zugleich wird auch der „Klebewinkel" β (vgl. Fußnoten 14 und 15) sich verringern.

[24]) Es tritt dann Aufquellungsretraktion (vgl. II. Mitt.) auf, bei der auch der „Klebewinkel" β sich wieder vergrößern wird.

[25]) Vgl. II. Mitt., Fig. 24 und 25, und Fig. 19 (Kurve A) dieser Arbeit.

kommt, ist ebenfalls qualitativ mit dem entwickelten Bilde im Einklang. Zuerst werden die sehr wenig Widerstand bietenden Bereiche nach Fig. 14a deformiert und allmählich verschwinden die größeren Werte des Orientierungswinkels α. Der Widerstand gegen die Deformation wächst also immer weiter an, bis alle Bereiche die Orientierung $\alpha \sim 0$ (Fig. 14b) erreicht haben. Es sind dann wieder Fäden mit einer völlig reversiblen, jedoch ganz geringen Dehnbarkeit von etwa zwei Prozent entstanden[26]). Das Kraft-Dehnungsdiagramm der gequollenen Fäden zeigt eine ähnliche „Verfestigung", wie man es im Diagramm des Kautschuks zu sehen bekommt, mit dem Unterschiede, daß die Deformation in letzterem Falle in viel größerem Ausmaße rein elastisch ist. Auch beim Kautschuk dürften aber die gleichen Momente bei der Deformation eine Rolle spielen[27]).

Eine nähere Betrachtung der „mechanischen Eigenschaften" der Zellulosefäden, insbesondere auch solcher verschiedenen Quellungsgrades, wollen wir einer späteren Mitteilung vorbehalten. Wir wollen uns hier abschließend beschränken auf einige allgemeine Bemerkungen mit Rücksicht auf das zu erwartende Verhalten völlig entquollener, also trockner Fäden. Nach dem 2. und 3. Abschnitt müssen in solchen Fäden ganz dichtgepackte Strukturen vorliegen, in der die Mizellen bzw. die Kettenfransen weitgehend gegeneinander verklebt sind. Der geringe Quellungsgrad läßt auch verhältnismäßig große, nicht mehr durch die Zwischenlagerung von Wassermolekülen geschwächte Anziehungskräfte erwarten[28]). Es bedeutet dies, daß im isotropen Faden auch die Strukturelemente nach der Fig. 11a mit $\alpha \sim {}^1/_2\,\pi$ der Deformation einen erheblichen Widerstand entgegensetzen werden. Im Kraft-Dehnungsdiagramm muß also die Kraft zuerst ganz steil ansteigen, bis die Kohäsionskräfte in dem (auch hier immerhin noch schwächsten) Bereiche $\alpha \sim {}^1/_2\,\pi$ überwunden werden können. Dann werden diese Bereiche gewissermaßen plötzlich aufplatzen, und

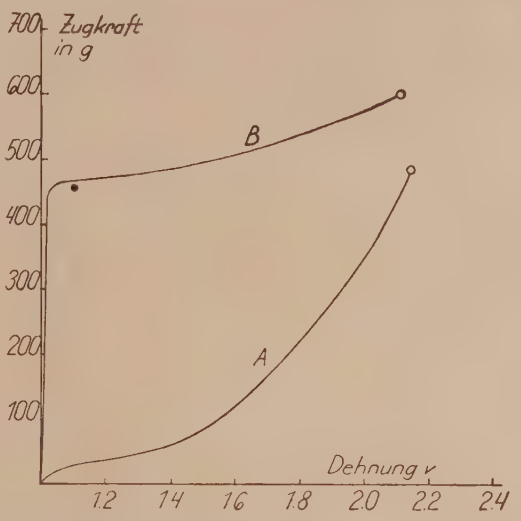


Fig. 20. K.D.D. eines gequollenen isotropen Zellulosefadens ($Z = 5{,}5$) A und eines lufttrocknen isotropen Fadens B.

es wird mit einem Male eine plastische Deformation einsetzen. Es ist dies mit dem Experiment in guter Übereinstimmung. Die Fig. 20 zeigt die Kraft-Dehnungsdiagramme eines isotropen gequollenen Fadens (A) und eines isotropen lufttrocknen Fadens (B). Es sind hier einfach die am Dynamometer beobachteten Zugkräfte und Dehnungen aufgetragen. Die Kraft wurde nicht auf den Querschnitt des Fadens umgerechnet[29]). Die Zuggeschwindigkeit betrug 6—7 cm/Min., die Einspannlänge war 20 cm. Es ist klar zu sehen, wie tatsächlich die Zugkraft zuerst ganz steil mit der Dehnung ansteigt, um dann bei etwa 470 g Belastung plötzlich abzubiegen[30]). Es setzt plastisches Fließen ein[31]), der Zeiger des Dynamometers bleibt längere Zeit stillstehen, und erst zuletzt, kurz vor dem Bruch, setzt eine weitere ganz geringe Verfestigung ein. Es ist schwer, die Vorgänge beim Fließen des trocknen Fadens genauer zu deuten. Sie sind wahrscheinlich analoger Art wie

[26]) Vgl. II. Mitt., Fußnote 37.

[27]) Gemeint ist, daß auch hier zuerst die Bezirke mit der Orientierung $\alpha \sim {}^1/_2\,\pi$ bei der Deformation nachgeben werden und dann allmählich weitere Bezirke in der Reihenfolge abnehmender Orientierung α an die Reihe kommen.

[28]) Es läßt sich zeigen, daß es nach dem Bilde des Zylinderkörpers für die Zwischenlagerung von einer nur 1 Molekül starken Wasserschicht kaum noch Platz gibt. Nimmt man $r = 22$ Å und die Abmessung eines Moleküls Wasser $= 3$ Å dann berechnet sich für eine 1 Mol starke Wasserschicht $a/r = 2{,}14$, was gerade Fall b der Tabelle I entspricht. Im reellen Falle unterbrochener Zylinder ist es also wahrscheinlich, daß an manchen Stellen nicht einmal ein Molekül Wasser zwischengelagert ist.

[29]) In einer späteren Mitteilung, in der wir eine genauere Analyse der K.D.-Diagramme zu geben hoffen, werden dieselben in mehr rationeller Form gegeben werden, wobei die Kräfte auf den jeweiligen „Titer" des gedehnten Fadens umgerechnet sind.

[30]) Der Faden wog in lufttrocknem Zustande 150 mg pro Meter und hatte somit einen Titer von 1316 Denier. Der Titer des gequollenen Fadens war 1070 Denier.

[31]) Schon in der III. Mitteilung wurde gezeigt, daß der elastische Dehnungsanteil bei trocknen isotropen Fäden sehr rasch sinkt und schon bei einer Dehnung von etwa 1,05—1,1 einen konstanten Wert erreicht.

die oben für gequollene Fäden beschriebenen. Wir wissen aber aus der III. Mitteilung, daß die allgemeine Orientierung der Mizelle bei der Dehnung trockner isotroper Fäden nur äußerst mangelhaft erfolgt. Nach dem Aufplatzen der schwächsten Stellen tritt wahrscheinlich vielmehr eine mehr unregelmäßige Verzerrung größerer Mizellbereiche entlang Flächen zufälligerweise lockerer Bindung ein. Daß tatsächlich an manchen Stellen ein Aufplatzen der Mizellverbände stattfindet, folgt auch aus der schon in der III. Mitteilung mitgeteilten Beobachtung, daß die anfangs durchsichtigen trocknen isotropen Fäden sich beim Dehnen stark trüben und mit Gas gefüllte Hohlräume bekommen.

Die Auflockerung und unvollkommene Ausrichtung der Struktur ergibt sich übrigens auch aus der geringen Bruchfestigkeit der trocknen isotropen Fäden, welche etwa 0,94 g pro Denier (bezogen auf den Titer beim Bruch) beträgt[32]). (Die Bruchfestigkeit des gequollenen Fadens war 0,96 g pro Denier.)

Für die Bruchfestigkeit anisotroper (vorher in feuchtem Zustande weitgehend gedehnter) trockner Fäden findet man viel höhere Werte (bis zu 2,5 pro Denier).

8. Bemerkungen zur Theorie der Quellung.

Wir wollen noch darauf hinweisen, daß die hier entwickelten Ansichten über den Feinbau der regenerierten Zellulose einschließen, daß die Quellung in Wasser ganz als eine Quellung der „amorphen Bereiche" gedeutet werden kann. Die darin enthaltenen nicht gittermäßig geordneten Ketten nehmen Wasser auf im Sinne der „Lösungstheorie" der Quellung, die schon seit vielen Jahren mit immer steigendem Erfolg von J. R. Katz verfochten worden ist[33]).

Bei der Zellulose könnte man also sowohl die intermizellare wie die intramizellare Quellung durch die Bildung einer „festen Lösung" deuten. Es erübrigt sich auch die Annahme einer besonderen Zwischensubstanz oder Kittsubstanz. Es fragt sich sogar, ob es überhaupt wohl eine andere Art der Quellung gibt, und ob diese Erscheinung, welche man ja überhaupt nur bei hochmolekularen Substanzen beobachtet, nicht immer als ein „homogenes" Eindringen von Flüssigkeit in ein dichtes Gefüge langer Kettenmoleküle (bzw. zweidimensionaler Hauptvalenznetze) aufzufassen ist.

9. Zusammenfassung.

Auf dem Boden der in den drei vorangehenden Mitteilungen gesammelten Beobachtungen wird eine neue Theorie über die Feinstruktur und den Deformationsmechanismus der Hydratzellulose entwickelt.

Nimmt man in den Hydratzellulosegelen stäbchenförmige Mizelle (Elementarteilchen mit wenigstens zum Teil gittermäßiger Ordnung) an, dann zwingt die Tatsache, daß isotrope und gut ausgerichtete Zellulosefäden im trockenen Zustand das gleiche spez. Volum aufweisen, zu der Annahme der (zuerst von O. Kratky vorgeschlagenen) Vorstellung einer Ordnung in kleinsten Bereichen, zumal in diesen beiden Gebilden die Dichte nahezu übereinstimmt mit der Dichte eines Körpers, der aus gleichförmigen Zylindern kristallisierter Hydratzellulose in dichtester Packung aufgebaut wäre.

Im isotropen Gel ändert sich die Orientierung beim Fortschreiten im Raume von Mizelle zu Mizelle immer nur langsam und stetig. In mikroskopischen Bereichen sind aber alle Orientierungen wieder gleich oft vertreten.

An den Enden (bzw. an allen Begrenzungsflächen) der kristallinen Mizellbereiche ragen nicht gittermäßig geordnete Polyzellobioseketten fransenartig hervor. Sie sind in unregelmäßiger Weise untereinander und mit benachbarten Mizellen durch van der Waals'sche Kohäsionskräfte verbunden und bilden in den gequollenen Gelen die Verbindung zwischen den Mizellen. Beim Quellen und Entquellen findet ein regenschirmartiges Öffnen und Schließen der Kettenbüschel statt.

Die Quellung der Zellulose läßt sich daher überhaupt als eine Quellung der intermizellaren amorphen Bereiche deuten.

Die Größe des maximalen Diameters der in gequollenen Hydratzellulosegelen einlagerungsfähigen Teilchen wird als Funktion des Quellungsgrades berechnet und erweist sich mit anderen Porengrößebestimmungen in guter Übereinstimmung.

Die in der II. Mitteilung entwickelte Theorie, in der der elastische Dehnungsanteil bei der Deformation gequollener Zellulosegele mit reversib-

[32]) Einen weiteren Unterschied bei der Dehnung gequollener und trockner isotroper Fäden erblicken wir auch darin, daß beim letzteren, nachdem die große Zugkraft, bei der das plastische Fließen einsetzt, erreicht worden ist, im weiteren Verlauf auch einzelne, die Mizellen verbindende Ketten zerrissen werden können. Bei den gequollenen Fäden, bei denen die Zugkraft und die Strukturfestigkeit ganz allmählich ansteigt, wird das viel weniger oder gar nicht der Fall sein.

[33]) Vgl. das ausgezeichnete Buch I. R. Katz, Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode (Berlin und Wien 1934).

len Lagenveränderungen freier Kettenabschnitte in Zusammenhang gebracht wurde, wird auf das neue Bild übertragen.

Es wird gezeigt, daß auch das nach früheren Untersuchungen über den Verlauf der Quellungsanisotropie als Funktion des Deformationsgrades zu fordernde, ebenfalls von O. Kratky schon hervorgehobene netzartige Verhalten dieser Gebilde bei ihrer Deformation, sich auch mit Hilfe des neuen Strukturbildes gut deuten läßt. Der theoretische Verlauf der Quellungsanisotropie als Funktion der Dehnung nach dem Kratky'schen Bilde im räumlichen Falle wird abgeleitet.

Anschließend wird der Verlauf der Kraft-Dehnungsdiagramme gequollener und trockner isotroper Zellulosefäden diskutiert und dem Verständnis näher gebracht.

* * *

Den Herren Prof. Dr. G. van Iterson (Delft), Dr. O. Kratky (Wien) und Dr. L. H. Bredée (Breda) hat der Autor für verschiedene Anregungen und Bemerkungen zu danken. Herr J. de Booys (Breda) leistete Hilfe bei der Berechnung der Tabelle II.

Anomale Adsorption bei photographischen Vorgängen.

Von Lüppo-Cramer (Jena).
(Aus dem Universitäts-Institut für angewandte Optik.)

Der Verfasser zeigte im Jahre 1911[1]), daß ein synthetisch hergestelltes Photobromid um so leichter durch oxydierende Agenzien zerstört wird, je mehr Silber vom Bromsilber eingeschlossen wird. Nach Analogie der von Biltz und Steiner[2]) zuerst bei verschiedenen anderen Adsorptionsverbindungen beobachteten Erscheinungen nannte ich dieses auffallende Phänomen anomale Adsorption. Fällt man nämlich die Hydrosole von Bromsilber und Silber gemeinsam durch Schwefelsäure aus und behandelt dann mit Salpetersäure, Chromsäure usw., so bleiben diejenigen Photobromide, die relativ wenig Silber enthalten, stark gefärbt, während in den mit kolloidem Silber über eine bestimmte Höchstmenge hinaus gemeinsam mit Bromsilber ausgefällten Koagulationen unter Umständen eine völlige Entfärbung durch Herauslösung des gesamten Silbers erfolgt. Es beruht dies offenbar darauf, daß das Bromsilber nur eine ganz bestimmte kleine Menge an Silber in sein Mizellargefüge so fest einschließen kann, daß es mit ihm zu dem chemisch so widerstandsfähigen Photobromid zusammentritt, während beim Vorhandensein größerer Silbermengen ein solcher fester Einschluß überhaupt nicht zustandekommt. Es erinnern diese Verhältnisse auch an ein metallurgisches Gegenstück: bei der Trennung des Goldes vom Silber erfolgt die Entziehung des Silbers mit Schwefelsäure nur dann vollständig, wenn das Silber bedeutend vorherrscht. Um daher aus silberarmen Legierungen reines Gold abzuscheiden, schmilzt man die Legierung mit drei Vierteln ihres Gewichtes an Silber zusammen.

Die anomale Adsorption spielt nun auch eine große Rolle bei den eigentlichen photographischen Vorgängen und erklärt einige derselben, denen man sonst ratlos gegenüber stehen würde.

I. Der Sterry-Effekt.

Nach den Arbeiten von J. Sterry[3]) liefern Entwicklungspapiere und Diapositivplatten weicher graduierte Bilder, wenn man sie vor der Entwicklung kurz in ein stark verdünntes Bad von Kaliumbichromat eintaucht und kurz abspült. Die Angabe wurde vielfach bestätigt und es wurde besonders hervorgehoben, daß die infolge des sog. Callier-Effektes[4]) bei Vergrößerungen auf Bromsilberpapier entstehenden Härten und Detaillosigkeiten in den Tiefen vermieden werden, wenn man das Vorbad von Bichromat einschaltet.

In früheren Arbeiten[5]) habe ich zahlreiche Schwärzungskurven beigebracht, die sich auf den Sterry-Effekt sowohl auf Bromsilber, wie auf Chlorsilber beziehen und die außer der Bichromatwirkung auch die gleichgerichtete zahlreicher anderer Oxydationsmittel darstellen, wie die von Ferrizyankalium, Permanganat, Chinon, Kupfer- und Eisenchlorid, sowie Persulfat.

[1]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **8**, 97 (1911).
[2]) Biltz und Steiner, Kolloid-Z. **7**, 113 (1910).
[3]) J. Sterry, Eder's Jb. f. Ptotogr. **1904**, 462; ausführlicher **1908**, 509.
[4]) A. Callier, Z. wiss. Photogr. **7**, 268 (1909); Eder's Jb. f. Photogr. **1910**, 153, 323, 452; **1911**, 341; **1912**, 468, 497.
[5]) Lüppo-Cramer, Photogr. Rundschau **1927**, 384; Z. wiss. Photogr. **25**, 316 (1928).

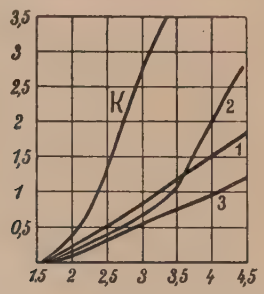


Fig. 1

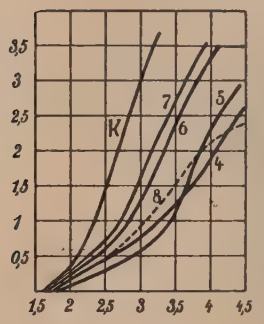


Fig. 2

Die Fig. 1 und 2 geben derartige Schwärzungskurven auf Chlorsilberplatten wieder. K ist in beiden Fällen die nicht behandelte Kontrollplatte, während die anderen Kurven nach 2 Minuten langer Einwirkung der verschiedenen Agenzien auf die belichtete Schicht mit nachfolgender Waschung und Entwicklung in Metolhydrochinon entstanden.

1. Bichromat . . . . . 1 Proz.
2. Ferrizyankalium . . . . . 0,2 Proz.
3. Kaliumpermanganat . . . . . 0,1 Proz.
4. Chinon . . . . . 1 Proz.
5. Kupferchlorid . . . . . 1 Proz.
6. Eisenchlorid . . . . . 1 Proz.
7. Ammoniumpersulfat . . . . . 1 Proz.
8. Ammoniumpersulfat, 1 Proz. 10 Min. lang.

In allen Fällen ist also die Wirkung der silberangreifenden Agenzien auf den Schwellenwert sehr gering und die flachen Kurven zeigen den mit zunehmender Belichtung stärker werdenden chemischen Angriff auf das latente Bild. Besonders beachtenswert ist die von den übrigen Kurven abweichende starke Durchbiegung der Kurven von Ferrizyankalium (2) und Kupferchlorid (5).

Über die bei diesen Versuchen bisweilen ganz charakteristisch auftretenden besonders merkwürdigen Schwärzungskurven habe ich in einer besonderen Arbeit berichtet[6]). Da man diese manchmal ganz absonderlich anmutenden gebogenen Kurven leicht geneigt sein könnte, als Versuchsfehler oder Unregelmäßigkeiten im Plattenmaterial zu deuten, bemerke ich, daß unlängst H. Arens[7]) das Auftreten solcher Anomalien beim Sterry-Effekt bestätigt hat.

Was nun die Erklärung des Sterry-Effektes anlangt, so beruht er wohl auf dem Verhalten der Adsorptionsverbindungen ganz allgemein. Bei allen derartigen Verbindungen ist nur ein bestimmter geringer Teil des Adsorbendums besonders fest mit dem Adsorbens verbunden und daher schwer oder überhaupt nicht von ihm zu trennen. Bei der Belichtung des Bromsilbers sind aber offenbar die zuerst entstehenden Silberkeime so fest gelöst oder adsorbiert, daß sie dem relativ schwachen Angriff der neutralen Bichromatlösung usw. widerstehen. Bei weiter fortgesetzter Belichtung wachsen diese Keime, der Bau des Bromsilberkornes wird dabei gelockert, der Schutz des umhüllenden Bromsilbers nimmt ab und die Keime werden somit leichter zerstörbar: „anomale Adsorption".

II. Die Albert'sche Umkehrung.

E. Albert[8]) führte den nach ihm benannten Versuch auf der Naturforscher-Versammlung im Jahre 1899 vor. Er badet eine reichlich, aber nicht etwa bis zur Solarisation bildmäßig belichtete Bromsilber-Kollodiumplatte in Salpetersäure und belichtet sie nach dem Abspülen der Säure diffus nach, worauf bei der Entwicklung ein umgekehrtes (positives) Bild entsteht. Der interessante Versuch wurde in der Folgezeit vielfach diskutiert, ohne daß aber eine auch nur einigermaßen befriedigende Erklärung für den seltsam erscheinenden Vorgang gefunden worden wäre. Unabhängig aber von jener Beobachtung Albert's und unbeschwert durch vorzeitige theoretische Spekulationen drückte der Astronom R. W. Wood[9]) in seiner klassischen Arbeit: „Photographic Reversals in Spectrum photographs" einen von ihm gefundenen, dem Albert-Versuch gleichenden Tatbestand in folgendem Satze aus:

„Dieser Versuch zeigt nur, daß eine Platte, die an bestimmten Stellen belichtet und dann mit Bichromatmischung behandelt wurde, weniger empfindlich gegenüber einer zweiten

[6]) Lüppo-Cramer, Photogr. Industrie **1929**, Nr. 47.
[7]) H. Arens, Agfa-Veröff. **5**, 114 (1937).
[8]) E. Albert, Arch. wiss. Photogr. **1**, 233 (1899). Geschichte und Einzelheiten dieser Reaktion bei Lüppo-Cramer, Photogr. Korr. **72**, 17 (1936).
[9]) R. W. Wood, Astrophysical J. **17**, 368 (1093).

Belichtung an jenen Stellen geworden ist, die vorher schon Licht erhalten hatten."

Ohne die völlige Übereinstimmung mit diesen Dingen im Auge zu haben, stellten später auch W. Clark und nach ihm S. E. Sheppard[10]) eingehende Versuche an, aus denen hervorging, daß nach einer Behandlung mit Chromsäure die belichteten Teile einer Platte eine sehr viel geringere Lichtempfindlichkeit beibehalten als die erstmalig unbelichteten oder, wie Sheppard sich ausdrückte, „daß die Umwandlung der Empfindlichkeitssubstanz in die Substanz des latenten Bildes den Angriff oxydierender Agenzien erleichtert".

Dieser „erleichterte Angriff" oxydierender Agenzien auf die stärker belichteten Bildteile beruht nun beim Albert-Versuch offenbar wieder darauf, daß das Gesetz der anomalen Adsorption hier zur Geltung kommt. In den erstmalig genügend belichteten Stellen der Platte ist zwar auch nach der Chromsäurebehandlung absolut genommen noch viel mehr Silber pro Korn vorhanden als in den schwach oder gar unbelichteten Stellen. An der äußersten Kornoberfläche aber, die für die Entwicklung allein in Betracht kommt, ist das Keimmaterial, wie in dem oben erwähnten Beispiel das Silber im Golde, gerade infolge der Vergrößerung seiner Masse durch das Belichtungssilber von der Chromsäure gänzlich entfernt worden und reines, nicht entwickelbares Photobromid gebildet worden, das zur Neubildung von Silberkeimen viel weniger befähigt ist als mit Silber noch „ungesättigtes" Bromsilber.

Anders dagegen auf den unbelichteten bzw. nur schwach durch Belichtung bekeimten Bildteilen. Hier blieb der kleine fest okkludierte Rest der Reifungskeime und des hinzugetretenen Belichtungssilbers auch nach der Chromsäure-Behandlung zurück[11]) und war ausreichend, um bei der zweiten diffusen Belichtung im Albert-Versuch noch einen verhältnismäßig schwachen entwickelbaren Lichteindruck aufzunehmen.

Es sei hier noch erwähnt, daß die Bildumkehrung in der Raster-Farbenphotographie usw. wohl auch als eine Abart der Albert'schen Umkehrung aufgefaßt werden kann. Dagegen scheint die Sabattier'sche Umkehrung (Umschlagen eines anentwickelten Negativs durch weitere diffuse Belichtung ins Positiv) nach den Untersuchungen von F. Leiber[12]) in der Hauptsache darauf zu beruhen, daß die bei der Entwicklung entstehenden Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen als Desensibilisatoren gegenüber der weiteren Belichtung wirken; übrigens ein Moment, das vielleicht auch bei der Raster-Farbenphotogrpahie mitspielen kann[13]).

III. Abschwächungs-Vorgänge.

W. Scheffer verglich einmal sehr zutreffend die Abschwächung der photographischen Negative mit Ammoniumpersulfat mit einer idealen progressiven Einkommensteuer, die die stärksten Schultern auch am stärksten belastet. Denn das Persulfat schwächt bekanntlich das Negativ am raschesten und am weitesten gehend an den dichtesten Stellen ab, während wir vom Farmer'schen Abschwächer (Ferrizyankalium+Thiosulfat) gewohnt sind, daß zuerst die schwachen Bildstellen verschwinden. Man pflegt die Wirkungsart der Farmer'schen Lösung für verständlicher und die Persulfatabschwächung für einigermaßen paradox zu halten.

Ich machte nun schon vor 30 Jahren[14]) darauf aufmerksam, daß eigentlich der Persulfatabschwächer, der seit seiner Entdeckung durch Lumière und Seyewetz die Forscher so viel beschäftigt hat, gar keine Ausnahme bildet, daß vielmehr alle Oxydations- bzw. Silberlösungsmittel ähnlich „weich" abschwächen, wenn nur nicht gleichzeitig ein Lösungsmittel für das vom Negativsilber adsorbierte Halogensilber zugegen ist, das den Prozeß in eine andere Bahn leitet und zwar in die von der Farmer'schen Lösung seit jeher bekannte.

In der Art ihrer direkt erkennbaren Wirkung ähnelt die Abschwächung mit Persulfat offenbar sehr dem Sterry-Effekt, insofern als auch hier an den am meisten Silber enthaltenden Bildstellen das Silber rascher und weitergehend herausgelöst wird als an den schwächer belichteten Stellen. Es spielt hier aber doch wohl das Adsorptionsvermögen des Silbers für die Substanzen aus

[10]) W. Clark, Photogr. J. **1923** und **1924**; Trans. Faraday Soc. **19**, 308 (1923); S. E. Sheppard, Colloid Sympos. Monogr. **1925**, Sonderdruck S. 4; vgl. auch Sheppard und Trivelli, Photogr. Korr. **64**, Nr. 9 (1928), Sonderdruck S. 6; VII. Intern. Kongr. Photogr. (Dresden 1931), Berichte S. 18.

[11]) Vgl. hierzu: Lüppo-Cramer, Z. wiss. Phot. **29**, 5 (1930).

[12]) F. Leiber, Jber. Abt. Luftbildwesen u. Navigation der DVL. Sonderdruck aus Jb. Deutsch. Vers.-Anstalt f. Luftfahrt. E. V. **1932**, VI, 44; **1933**, VII, 1; Photogr. Korr. **69**, 11 (1933); Kinotechnik **1932**, 116; vgl. hierzu: Lüppo-Cramer, Kinotechnik **1935**, 410; Photogr. Industrie **34**, 82 (1936).

[13]) Näheres hierüber bei Lüppo-Cramer, Phot. Korr. **71**, 33 (1935).

[14]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korr. **1907**, 231.

dem Fixierbade eine Hauptrolle mit. Denn das Silber eines Negativs ist in den schwächer gedeckten Teilen feiner verteilt als in den Lichtern, wo es schon während der Entwicklung Gelegenheit hatte, zu kompakteren Gebilden zusammenzutreten. Die Schatten adsorbieren daher auch relativ mehr Thiosulfat usw. als die Lichter und deshalb werden die durch Schwefelsilber und Thiosulfat-Komplexverbindungen weniger geschützten Lichter rascher vom Persulfat angegriffen. Ich kann hier nur auf meine zahlreichen Arbeiten über diese Frage hinweisen, in denen auch mehrere andere eigenartige Reaktionen der Negativsubstanz beschrieben werden, die alle auf den verschiedenen Dispersitätsgrad der verschiedenen Bildteile zurückzuführen sind. Man findet das Material in einer zusammenfassenden Schlußarbeit des Verfassers[15]), in der auch die Arbeiten anderer Autoren auf diesem Gebiete eingehend berücksichtigt wurden.

Zusammenfassung.

Ausgehend von den synthetisch hergestellten Photobromiden, die um so leichter durch Silberlösungsmittel zerstört werden, je mehr Silber sie enthalten, wird gezeigt, daß auch bei den Reaktionen des latenten Bildes diese „anomale Adsorption" eine große Rolle spielt. Sie findet sich besonders ausgeprägt beim Sterry-Effekt und der Albert'schen Umkehrung, aber auch die Abschwächung mit Persulfat und andere Vorgänge spielen mit in dieses Gebiet hinein.

[15]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korr. **1914**, 241 und 301.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Polarisationsoptische Erforschung der Struktur des Zahnschmelzes.

Von Marianne Harders-Steinhäuser. (Eingegangen am 24. Februar 1938.)
(Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen.)

Die polarisationsoptische Analyse gestattet die Erschließung des Feinbaues von Geweben im submikroskopischen Bereich. Ein ideales Objekt für eine solche Analyse ist der Zahnschmelz. Die Verhältnisse liegen hier so günstig, weil sein Material größtenteils aus Kalk besteht. Die organische Substanz ist in äußerst geringer Menge (ca. 3,5—4 Proz.) vorhanden, so daß der Zahnschmelz bei den verschiedenen Behandlungsweisen, die das Verfahren notwendig macht, keinerlei Schrumpfung oder Quellung unterworfen ist, Umstände, die sich bei der Untersuchung anderer tierischer Objekte häufig störend bemerkbar machen. Zudem ist der Schmelz auch chemisch recht unempfindlich gegen die verschiedensten Imbibitionsmittel. So kann man an ihm — wenigstens im jugendlichen, noch nicht vollkommen entwickelten Zustand — die beiden Anteile der Doppelbrechung, die allen tierischen Geweben zukommen, Eigendoppelbrechung und Formdoppelbrechung, in ihrem Zusammenwirken in ausgezeichneter Weise beobachten.

Abgesehen von dem theoretischen Wert, der somit der polarisationsoptischen Analyse gerade des Zahnschmelzes zukommt, ist seine Erforschung aber auch von weittragendem praktischem Wert; denn nur eine genaue und gründliche Kenntnis vom Feinbau der Zähne wird eine erfolgreiche Bekämpfung der Zahnkrankheiten, besonders der Karies ermöglichen (siehe unten die Arbeiten von A. Keil!).

Zum Verständnis der folgenden Ausführungen muß zunächst das Nötigste über den Aufbau eines Zahnes, besonders den Schmelz und seine Entwicklung, gesagt werden. Fig. 1 zeigt den Längsschliff eines (abgekauten) menschlichen Eckzahnes [aus (4), S. 244]. Seine Hauptmasse besteht aus Dentin (d); soweit der Zahn vom Zahnfleisch unbedeckt ist, trägt er einen Schmelz-, im übrigen einen dünnen Zement überzug (f). [Die auf der Figur zu erkennende zweifache Streifung im Schmelz wird weiter unten (S. 88) erklärt.] Alle drei Zahngewebe sind Hartsubstanzen, die zum großen Teil aus Kalksalzen bestehen und nur geringe Mengen von organischer Substanz enthalten; während im Dentin immerhin 26 bis 28 Proz. des Trockengewichtes organischer Natur [(34), S. 585] sind, wurde in getrockneten, ausgewachsenen Zähnen im Schmelz nur ein Gehalt von 3,5—4 Proz. organischer Substanz bestimmt; dieser erhöht sich aber durch das im lebenden organischen Material enthaltene Wasser auf etwa 6 Proz. [(34), S. 531 nach Bödecker 1901]. Die organische Substanz beweist durch Reaktionen am entkalkten

Fig. 1. Längsschliff eines menschlichen Eckzahnes mit abgekauter Spitze. Im Schmelz die steiler verlaufenden Retzius'schen Streifen (a) und die mehr waagerechten Schregerschen Streifen (b); d = Dentin, f = Zement. Vergr. etwa $5^1/_2$fach (nach v. Ebner).

Schliff ihre Eiweißnatur (Xanthoproteinreaktion, Biuretreaktion, Millon's Reagens). Auch Fett wurde in geringen Mengen nachgewiesen (0,2 Proz.), ob nur im kariösen Zahn oder auch im gesunden, ist noch nicht entschieden (34).

In der anorganischen Substanz des Schmelzes konnten Ca, Mg, K, Na, Cl, Fl, OH, PO_4, CO_2 nachgewiesen werden. Schon Hoppe (2) rechnete nach der Zusammensetzung und besonders nach der Härte (5 der mineralogischen Härteskala) des Schmelzes mit seiner Apatitnatur; während V. v. Ebner (3) diese Ansicht bekämpfte, spricht sich W. J. Schmidt schon 1923/25 wieder dafür aus. Daß es sich tatsächlich um Apatit handelt, ließ sich durch röntgenographische Untersuchungen erweisen. Klement und Trömel (44) schließen nach den Diagrammen (für Schmelz und Dentin) auf Hydroxylapatit $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ als Hauptbestandteil. Nach ihnen besteht der Schmelz zu 90 Proz. aus Hydroxylapatit mit Beimengungen von Fluorapatit (denn der geringe Fluorgehalt reicht für einen rein oder überwiegend vorhandenen Fluorapatit — 3,77 Proz. Fl — nicht aus), Kalziumkarbonat und Karbonaten, Bikarbonaten und Chloriden von Na, K und Mg. Die Auffassung, daß Hydroxylapatit der Hauptbestandteil von Knochen und Zähnen ist, wird auch von Bale, Lefevre und Hodge (47b) vertreten. Klement und Trömel denken sich den Vorgang der Hydroxylapatitbildung im Körper (Zahnbein, Knochen) folgendermaßen: Die organischen Phosphorsäureester des Serums werden durch eine Phosphatase gespalten (nach der Gleichung $R \cdot O \cdot PO_3 \cdot H_3 + H_2O = R \cdot OH + HPO_4'' + 2\,H^+$). Die HPO_4''-Ionen verbinden sich mit den vom Knochengewebe adsorbierten oder gebundenen Ca^{++}-Ionen zu sekundärem Kalziumphosphat ($CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$), das durch Überschreiten seines Löslichkeitsproduktes abgeschieden wird. Es wird zu Hydroxylapatit hydrolysiert unter gleichzeitiger Bildung einer geringen Menge von Kalziumkarbonat.

Wie man aus Fig. 2, einer Schmelzpartie bei stärkerer Vergrößerung[1]) sieht, ist der Schmelz kein einheitlicher glasurartiger Überzug auf dem Dentin, sondern er setzt sich aus vielen einzelnen Elementen, den sogenannten Schmelzprismen (Schmelzfasern oder -säulen) zusammen. Man kann sich diese Schmelzprismen als sehr feine, massive Zylinder vorstellen, die von der Schmelz-Dentingrenze zur äußeren Schmelzoberfläche hin in mehr oder weniger gerader Linie, meist unter Beschreibung einer starken S-Kurve verlaufen. Sie nehmen dabei von innen nach außen etwas an Dicke zu; im Mittel sind sie 3—6 μ dick. Die Querschnittsform der Prismen ist polygonal bis rundlich; oft treten durch ungleichmäßigen gegenseitigen Druck sogenannte Arkadenformen auf. Zwischen den Prismen liegt eine gleichfalls verkalkte interprismatische oder Kittsubstanz. Nach manchen Autoren sind die Prismen außerdem von einer — unverkalkten — Prismenscheide ganz oder teilweise umgeben.

Jedes Schmelzprisma ist das Produkt einer einzelnen schmelzbildenden Zelle, eines „Ganoblasten". Die Gesamtheit der schmelzbildenden Zellen, die

[1]) Zu dieser Aufnahme wurde ein Schliff vom noch nicht fertig entwickelten Schneidezahn, einem sog. Zahnscherbchen, eines neugeborenen Kindes gewählt, da sich hier die Schmelzprismen noch deutlicher gegeneinander abgrenzen als am fertig ausgebildeten Schmelz.

Fig. 2. Schmelzpartie vom noch im Kiefer eingeschlossenen Schneidezahn eines Neugeborenen, in gewöhnlichem Licht (Original). 450:1.

epithelialen Ursprungs sind, liegt als Schmelzpulpa oder Schmelzorgan über den ganzen Zahnkeim gestülpt und scheidet (auf bis heute noch nicht restlos geklärte Weise) den Schmelz auf das bereits vorgebildete Dentin ab. Die Ganoblasten besitzen an ihrem dentinwärts gelegenen Ende einen protoplasmatischen sog. Tomes'schen Fortsatz, der einen kontinuierlichen Übergang zwischen Zellplasma und abgeschiedener Kutikularsubstanz bildet. Die Verkalkung der organisch vorgebildeten Schmelzprismen geschieht um diesen dochtartigen Fortsatz herum und zwar wahrscheinlich nicht [wie v. Ebner (6, 7) annahm] von dem Zentrum jeden Prismas nach außen, sondern gerade umgekehrt zuerst in der Peripherie, und erst zuletzt in dem den Kalk zuleitenden Tomesschen Fortsatz [(34), S. 576, dort auch Besprechung der Literatur]. Im Ganzen geschieht das Vordringen der gelösten mineralischen Stoffe in der organischen Substanz und die Verkalkung schichtweise (siehe weiter unten die Erklärung der Retzius'schen Streifen). Die eindringenden Kalziumverbindungen werden von der als „Kalkfänger" (Andresen) dienenden organischen Schmelzgrundlage festgehalten[2]).

Die dem Dentin zunächst liegende Schmelzlage entsteht zuerst und entsprechend die äußere Schmelzoberfläche zuletzt, indem die zunächst nur kurzen Schmelzprismen nach außen immer weiter angebaut werden und so die Schicht der schmelzbildenden Zellen durch ihr eigenes Produkt immer weiter vom Dentin abgedrängt wird. Am äußeren Rande der bestehenden Schmelzlage wird also organische Grundlage gebildet, während gleichzeitig vom Dentinrand ausgehend schon die Verkalkung beginnt und der primären Prismenabscheidung immer dicht folgt.

[2]) Verkalkung von Geweben ist eine in den verschiedensten Teilen von Organismen normal und pathologisch vorkommende Erscheinung. Die Ursachen dieser Kalkanreicherungen sind noch durchaus unbekannt. „Rabl hat daran gedacht, daß das Kalzium in Form von Verbindungen mit Eiweißabbaustoffen (Aminosäuren und Peptiden) zugeführt werde, die dann am Niederschlagsorte zerfallen" [(34), S. 577]. Andere Autoren denken an eine Adsorption des Kalziums an Eiweiß.

Der so entstehende Schmelz ist zunächst weich und mit dem Messer schneidbar, sein Kalkgehalt ist noch gering bei reichlicher organischer Masse. Nach v. Ebner (7) bleiben bei der Entkalkung jugendlichen Schmelzes etwa 15—20 Proz. organische Substanz zurück. Mit der Zeit wird weiterer Kalk eingelagert und gleichzeitig die organische Grundlage vermindert, so daß der Schmelz beim Durchbruch der Zähne nur noch ganz geringe organische Reste enthält, so gering, daß sie am künstlich entkalkten Schliff nur bei äußerst sorgfältigem Arbeiten nachzuweisen sind; damit ist der Schmelz das härteste Gewebe des Körpers geworden.

Die Fig. 1 zeigt den Schmelz in zwei verschiedenen Richtungen deutlich gestreift: die steiler verlaufenden Retzius'schen Streifen, auch wegen ihrer Farbe am trockenen Schliff bräunliche Parallelstreifen genannt, treten nur am bleibenden Zahn, nicht am Milchgebiß auf. Sie stellen regelmäßig wiederkehrende Bänder schwächerer Verkalkung und vermehrter Kittsubstanz dar, die auf dem Querschliff in konzentrischen Ringen um den Zahn verlaufen. Die einzelnen Streifen repräsentieren nach Lehner und Plenk [(34), S. 552] „höchstwahrscheinlich Entwicklungsmarken, nämlich die Oberflächen verschieden großer Stadien des Zahnscherbchens". Ihre braune Farbe im trockenen Schliff beruht, wie schon v. Ebner (3) erkannte, auf der in freigewordene Hohlräume eingedrungenen Luft. Die flacheren Schreger'schen Streifen leiten sich im Gegensatz dazu von dem komplizierten Verlauf der Schmelzprismen her, der es bedingt, daß am radiären Längsschliff das auffallende Licht abwechselnd in verschiedene Richtungen reflektiert wird [Näheres in (34), S. 541—545].

Polarisationsoptische Analyse des Schmelzfeinbaues durch v. Ebner.

Die ersten Angaben über Doppelbrechungserscheinungen am Zahnschmelz machte G. Valentin (1), S. 263: „Zahnschliffe aus dem Menschen... verraten ebenfalls sogleich, daß der Schmelz weit nachdrücklicher doppelt bricht, als das Dentin und das Cäment." Am Querschliff durch den oberen Teil eines Zahnes von Crocodilus biporcatus stellte er fest, daß das Vorzeichen der Doppelbrechung negativ in bezug auf die Länge der Schmelzfasern ist.

Ein Jahr später gibt Hoppe (2) genauere Angaben über die Doppelbrechung des Schmelzes, allerdings auch noch ohne den Versuch einer Deutung des Feinbaues. Er weiß, daß fertig ausgebildeter Schmelz negativ, noch in der Entwicklung begriffener dagegen positiv doppelbrechend in bezug auf die Prismenlänge ist (Fig. 3 zeigt die gleiche Schmelzstelle wie Fig. 2, aber zwischen gekreuzten Nikols, um eine Vorstellung der Doppelbrechungserscheinungen am Schmelz zu geben). — Der Querschnitt der einzelnen Schmelzprismen zeigt keine Doppelbrechung, der Schmelz muß also wenigstens nahezu einachsig sein und seine optische Achse etwa mit der Prismenachse zusammenfallen. Hoppe konnte durch Erhitzen auf 800° im Kadmiumbad die Doppelbrechung des fertigen, negativen Schmelzes in positive umwandeln.

Eine eingehende polarisationsoptische Untersuchung des Zahnschmelzes gab dann der ausgezeichnete Histologe V. v. Ebner (3—9) im Rahmen einer Untersuchung des Zahnschmelzes im allgemeinen. V. v. Ebner leugnete energisch die kristalline Struktur der Schmelzprismen; er hielt die Prismen für

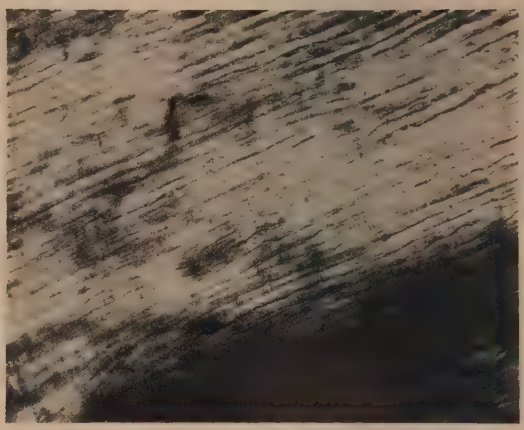


Fig. 3. Gleiche Schmelzstelle wie in Fig. 2 zwischen gekreuzten Nikols. Die Hauptmasse des Schmelzes leuchtet (in Diagonalstellung) hell auf, am unteren Bildrande Dunkelheit durch Störung im Prismenverlauf (Original). 450:1.

amorph und erklärte ihre Doppelbrechung durch Spannungen während der Entwicklung. Es sollte also der Schmelz durch mechanische Beanspruchung anisotrop werden, wie etwa das isotrope Glas durch Zug positiv, durch Druck negativ doppelbrechend in bezug auf die Beanspruchungsrichtung wird.

Die von v. Ebner gefundenen Tatsachen sind kurz folgende: Isolierte jugendliche Schmelzprismen sind, lufttrocken zwischen gekreuzten Nikols untersucht, auffallend stark doppelbrechend, und zwar positiv. Dabei sind häufig einzelne Prismen in keiner Stellung völlig neutral, sondern zeigen bei der Untersuchung mit der Gipsplatte Rot I in Auslöschstellung immer noch einzelne Flecken oder bei geflügelten Prismen ganze Flügel, welche die Polarisationsfarbe erhöhen oder erniedrigen [(9), Fig. 34]. Die Prismen können also keinesfalls einen einheitlichen Kristall darstellen. Außerdem fällt die optische Achse der Prismen häufig nicht mit der morphologischen zusammen. V. v. Ebner fand dies außer an Schliffen auch an isolierten Prismen, so daß ein Irrtum durch darunterliegende andere Prismen ausgeschlossen war. Als Winkel zwischen beiden Richtungen ergab sich ihm 5° bis 18°, ja 20°. Den Brechungsquotienten bestimmte v. Ebner im Na-Licht bei 20° C für den ordentlichen Strahl mit $\omega = 1{,}6277$, für den außerordentlichen mit $\varepsilon = 1{,}6234$. Für Apatit fand er als entsprechende Zahlen 1,6461 und 1,6417, also ziemlich abweichende Werte. Allerdings ist die für die Stärke der Doppelbrechung maßgebende Differenz $\varepsilon - \omega$ für den Schmelz —0,0043 und für Apatit —0,0044, also fast gleich.

Wichtiger noch als diese Tatsachen sind v. Ebner's Befunde über Imbibierbarkeit und Erhärtung des jugendlichen Zahnschmelzes und die damit zusammenhängende Umkehr des optischen Charakters. Es ist möglich, den jugendlichen, noch schneidbaren Schmelz zu färben und auch mit anderen Flüssigkeiten zu durchdringen, zu imbibieren. Bei dem Versuch, durch Einlegen von jugendlichem Schmelz in Zimtöl den Brechungsquotienten zu bestimmen, fand v. Ebner zwar den Brechungsquotien-

ten des ordentlichen Strahls gleich dem von Zimtöl (1,5889), aber gleichzeitig entdeckte er, daß nun die ordentliche Welle stärker brechbar geworden war im Gegensatz zum Zustand im trockenen Prisma. Der Charakter der Doppelbrechung war also aus positiv in negativ übergegangen! Eine Prüfung der Wirkung der verschiedensten Imbibitionsflüssigkeiten auf den jugendlichen Schmelz ergaben ihm folgendes:

Jugendliche Schmelzprismen in:	Vorzeichen der Doppelbrechung:
Luft	deutlich +
Wasser, Alkohol	deutlich +, aber etwas schwächer als in Luft
Paraffinöl, Terpentinöl, Benzin	+ Doppelbrechung sehr merklich geschwächt
Konzentriertes Glyzerin, Xylol, Origanumöl, Monobromnaphthalin	fast 0, bisweilen schwach negative Doppelbrechung
Anisöl, Schwefelkohlenstoff	etwas stärker negativ
Zimtöl, Cassiaöl, Nelkenöl, Salizylaldehyd, Anilinöl	deutliche negative Doppelbrechung, allerdings viel schwächer als die ursprüngliche positive

Nach dem Auswaschen der genannten Flüssigkeiten in Alkohol zeigte sich der Schmelz wieder in gleichem Maße positiv doppelbrechend als zu Beginn des Versuches: „Man muß annehmen, daß gerade so wie die Farbstoffe, auch die genannten Flüssigkeiten in die anscheinend schon homogen erscheinenden Prismen einzudringen vermögen, aber in der fein porösen Masse der Prismen Spannungen erzeugen, welche die totale Umkehr der Doppelbrechung veranlassen" [(9), S. 39].

Die gleiche Umkehr der Doppelbrechung hatte v. Ebner schon früher bei der Behandlung von leimgebenden Geweben, Chitin und Spongin mit phenolartigen Verbindungen gesehen und ebenfalls durch veränderte Spannungen im Innern der Gewebselemente erklärt, was natürlich die Durchdringung der Gewebe durch die betreffende Flüssigkeit voraussetzt. Diese Beeinflußbarkeit der Doppelbrechung des jugendlichen Zahnschmelzes im Gegensatz zum fertigen Schmelz, der sich weder färben noch imbibieren läßt, galt ihm als schlagender Beweis, daß bei der Erhärtung der Schmelzprismen nicht nur neue Kalksalze außen aufgelagert, sondern auch zwischen die kleinsten Massenteilchen eingelagert werden. In Übereinstimmung damit steht auch die Zunahme des Brechungsquotienten des ordentlichen Strahls von 1,5889 auf 1,6277 mit zunehmender Verkalkung des Schmelzes (was wohl auf der Verminderung der organischen Substanz beruht).

Die Erhärtung des jugendlichen Schmelzes äußert sich darin, daß der ganz junge Schmelz isotrop erscheint[3]), daß mit steigender Entwicklung die gleiche Stelle dann nacheinander zuerst positiv, dann wieder isotrop (sogen. Übergangsschmelz) und zuletzt endgültig negativ wird. Da nach dem oben (S. 87) Gesagten die ganze Schmelzbreite sich nicht gleichzeitig in demselben Entwicklungszustand befindet, sondern vielmehr die Verkalkung von außen nach innen, den ältesten Schmelzbezirken hin, zunimmt, kann man den verschiedenen optischen Charakter des jugendlichen Schmelzes an einem geeigneten Schliff nebeneinander feststellen. Es liegt dann also zu innerst, an der Dentingrenze, ein negativer Bezirk, dann folgt ein Isotropieband und der übrige, äußere Schmelz ist noch positiv doppelbrechend, wie man es auf Fig. 4 erkennen kann. Diese Figur stammt von dem Schneidezahn eines Neugeborenen, einem noch nicht durchgebrochenen Zahn; er zeigt hell aufleuchtend positiven Schmelz außen, negativen Schmelz innen und dazwischen das dunkle Isotropieband.

Fig. 4. Oberer Teil des medialen Längsschliffes durch den Schneidezahn eines Neugeborenen (in Xylol) zwischen gekreuzten Nikols. Innere Schmelzschicht negativ, äußere positiv doppelbrechend, dazwischen Isotropie [aus Harders-Steinhäuser (42)]. 22:1.

An Hand solcher polarisationsoptischer Bilder hat v. Ebner die Verkalkung des jungen Schmelzes verfolgt: mit zunehmender Verkalkung verbreitert sich der negative Bezirk so lange, bis er die ganze Schmelzbreite einnimmt.

Die v. Ebner'sche Vorstellung über die durch Spannungen erzeugten Doppelbrechungserscheinungen am Schmelz läßt sich am besten mit seinen eigenen Worten wiedergeben [(9), S. 64/65]: „Der Schmelz ruht von der ersten Bildung an auf dem festen Widerlager des Zahnbeines und die Schmelzzellen stehen unter dem Drucke der Flüssigkeit der Schmelzpulpa, mit welchen sich der Turgor der Schmelzzellen ins Gleichgewicht setzen muß. Der Gesamtdruck der Schmelzpulpa lastet nun auf den noch weichen

[3]) Weidenreich [(14), S. 341/342] hat von Zahnkeimen verschiedener Stadien vom Schwein und Hund Schabe- und Zupfpräparate gemacht. Die dabei isolierten Schmelzzellen zeigten an ihrem Ende kürzere und längere Fortsätze, die sich im polarisierten Licht als gleichmäßig doppelbrechend erwiesen. Da sie bei Behandlung mit 2proz. HNO_3 „wie Eiskristalle" wegschmolzen, hält er sie für Kalknadeln, die damit die ersten Stadien der Schmelzbildung darstellen würden.

Prismen. Solange die Primen als geradlinige senkrecht zur Zahnbeinoberfläche stehende Verlängerungen der Schmelzzellen erscheinen, wird dieser Druck keine wesentliche Formveränderung hervorrufen; sobald aber die Prismen sich schief zu legen beginnen, muß wohl von der Schmelzpulpa ein Druck auf die jungen Prismen ausgeübt werden, welcher im ganzen senkrecht zur Prismenrichtung stattfindet... Die seitliche Kompression, welche die jungen Prismen erfahren, und die nicht selten zu einer bandartigen Abplattung führt, findet wohl auch darin ihren Ausdruck, daß die Prismen positiv doppelbrechend werden in bezug auf ihre Prismenrichtung als optische Achse (von mir gesperrt). Denn ein allseitig gleichmäßiger Druck senkrecht zur Längsrichtung der Prismen müßte bei einer normal reagierenden Substanz diesen Effekt nach den Spannungsgesetzen hervorrufen. Daß man aber die Doppelbrechung der jungen Schmelzprismen als Folge von Spannungen ansehen darf, dafür spricht insbesondere die nicht ganz regelmäßige Orientierung der optischen Achsen in den Prismen und das häufige Nichtzusammenfallen von Prismenrichtung und optischen Achsen, welche Umstände eine kristallinische Struktur ausschließen." Und in der gleichen Arbeit S. 67: „Die Umkehr der Doppelbrechung der Prismen aus einer ursprünglich positiven in eine negative in dem Maße, als die Ausscheidung der Kalksalze in den Prismen zunimmt, ist ebenfalls nur unter der Annahme verständlich, daß die Doppelbrechung der Schmelzprismen durch Spannungen entsteht, nicht aber unter der Annahme einer eigentlich kristallinischen Struktur."

Die Untersuchungen von W. J. Schmidt haben, wie wir weiter unten sehen werden, später gezeigt, daß die polarisationsoptischen Erscheinungen am Zahnschmelz anders zu deuten sind, als es durch v. Ebner geschehen ist.

Polarisationsoptische Analyse des Schmelzfeinbaues durch Cape und Kitchin.

Etwa zwei Jahrzehnte nach diesen v. Ebnerschen Untersuchungen wurde das gleiche Problem, die Erschließung des Feinbaues des Zahnschmelzes aus der Polarisationsoptik, von zwei Seiten unabhängig voneinander in Angriff genommen: von W. J. Schmidt einerseits und von Cape und Kitchin anderseits. Obwohl die Arbeiten von Cape und Kitchin zeitlich später liegen, möchte ich sie hier doch zunächst behandeln.

Cape und Kitchin (19) fanden eine Reihe von neuen Tatsachen über den Schmelz. Der Schmelz besteht aus einem kristallinen Material, das nach Röntgenaufnahmen mit dem Mineral Apatit isomorph und also hexagonal ist. Es zeigt eine Doppelbrechung von etwa 0,003 [(19), S. 208][4]), die kristallographische c-Achse ist beim menschlichen Schmelz gegen die Prismenachse geneigt (beim Hundeschmelz fallen beide Achsen zusammen). Die Autoren unterscheiden nun drei verschiedene Schmelztypen: normal negativen, isotropen und positiven Schmelz, von denen sie die beiden letzteren durch Hitze (s. S. 211) oder entkalkende Mittel[5]) künstlich aus normalem Schmelz gewinnen können. Bei gleicher Schliffdicke scheinen die Schmelzgebiete mit höherer Interferenzfarbe konstitutionell gesünder zu sein als die mit niedrigerer. Cape und Kitchin nehmen nun an, daß im Schmelz zwei verschiedene kristalline Phasen mit vollkommen gleichem Röntgenbild, aber verschiedenem optischem Charakter und verschiedener Stärke der Doppelbrechung neben- oder vielmehr zwischeneinander bestehen. Bei der vorsichtigen Entkalkung eines normal negativen Schmelzschliffes wird die eine, negative, dieser beiden Komponenten zunächst allein herausgelöst, so daß — über ein isotropes Stadium, in welchem sich die Stärke der Doppelbrechung der beiden Komponenten die Waage hält — eine Zeitlang die andere, also positive und stärker doppelbrechende Komponente allein wirksam ist, bevor die vollkommene Auflösung des anorganischen Teiles des Schmelzes eintritt. Fig. 5 bringt das von Cape und Kitchin

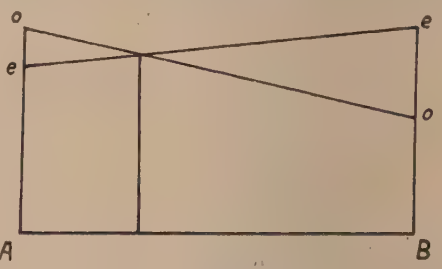


Fig. 5. Schema des Zusammenwirkens der beiden Komponenten A und B im Schmelz nach Cape und Kitchin [(19), S. 200].

beigegebene Schema einer solchen Umwandlung negativen Schmelzes in positiven [(19), S. 200]. Sie sagen dazu (S. 209): "As something is removed from A and finally gives B, the lines converge, the birefringence drops until an isotropic condition is reached and progress on the other side with the position of the lines inverted, giving substance B with exactly the opposite sign and sign of elongation." Sie halten den Schmelz also für einen Fall fester Lösung, bei dem der Wechsel aus negativ in positiv doppelbrechend dem Wechsel der Konzentration — vermutlich durch Entfernung von CO_2 — entspricht.

Auch eine Untersuchung an den Nagezähnen der Ratte bestärkte Kitchin (26) in der oben dargelegten Anschauung. Die wurzellosen Nagezähne wachsen während des ganzen Lebens des Tieres: in dem Maße, wie der Zahn sich vorne abnutzt, wird von hinten neues Zahngewebe nachgeschoben. Durch diese Lage der Dinge kann man immer an der Zahnspitze fertigen Schmelz finden und am anderen Ende in Entwicklung begriffenen. Bei den Nagezähnen der Ratte sind nach Kitchin, wie beim jugendlichen menschlichen Schmelz, die positiven Gebiete als unvollständige Kristallphasen anzusehen, denen noch ein gewisses notwendiges Material, die negativ doppelbrechende Komponente (Karbonat) zur Ausbildung des endgültigen Zustandes fehlt: "this is probably a condition of phosphate predominance that failed to change to a carbonate predominance [(26), S. 35/36]".

[4]) In der Zusammenfassung zu dieser Arbeit nennen Cape und Kitchin die Doppelbrechung mit einer Stärke von rund 0,004.

[5]) Schon 1926 erwähnt Andresen (13) in einem Cape und Kitchin allem Anschein nach unbekannten Buch, daß er durch Milchsäurebehandlung normalen negativen Schmelz in positiven verwandeln konnte, ebenso wie die Tatsache, daß kariöser Schmelz positiv doppelbrechend ist.

Polarisationsoptische Analyse des Schmelzfeinbaues durch W. J. Schmidt.

Wir kommen nun zur Analyse des Schmelzfeinbaues durch W. J. Schmidt[6]), deren Ergebnisse sich in der Folge in seinen und seiner Schüler Untersuchungen immer wieder als richtig bewährt haben, und die sich auch mit den röntgenographischen Untersuchungsergebnissen (43, 46—51, 44) gut decken.

W. J. Schmidt (10) griff zunächst auf den v. Ebner'schen Imbibitionsversuch am jugendlichen Schmelz zurück. Er benutzte zu seinen Untersuchungen Schneidezähne von Neugeborenen und noch nicht durchgebrochene Molaren vom indischen Elefanten. Dabei stellte er fest, daß der Brechungsindex der verwendeten chemisch sehr verschiedenen Flüssigkeiten der maßgebende Faktor für den Charakter der Doppelbrechung beim jugendlichen Schmelz ist, und zwar [(10), S. 5]: „daß der jugendliche Zahnschmelz bei Durchtränken mit Flüssigkeiten von steigendem Brechungsindex zweimal den optischen Charakter wechselt: er geht aus positiver Doppelbrechung in negative, aus dieser wieder in positive über". Die Durchdringung geht sehr rasch vor sich, viel rascher als etwa bei Chitin oder kollagenen Fibrillen, woraus auf verhältnismäßig große Lücken geschlossen werden kann [(11), S. 323]. Die folgende Tabelle zeigt die verwendeten Imbibitionsmittel mit Brechungsindex und zugehörigem optischem Charakter des jugendlichen Schmelzes.

Imbibitionsmittel	n_D	opt. Charakt. v. j. Schmelz
Alkohol	1,36	+
Chloroform	1,44	+
Glyzerin	1,45	+
Xylol	1,49	+
Benzol	1,50	—
Nelkenöl	1,54	—
Kanadabalsam	1,54	—
Anilin	1,58	—
Zimtöl	1,61	—
Schwefelkohlenstoff	1,62	—
Monobromnaphthalin	1,66	—
konz. Thoulet-Lösung	1,71	—
Methylenjodid	1,74	+
geschmolzener Schwefel	1,8–1,9	+
geschmolzener Schwefel + 33 Proz. Selen	2	+

Statt verschiedene Flüssigkeiten zu wählen, kann man den gleichen Versuch auch mit Mischungen von nur zwei Medien sehr verschiedener Brechzahl machen, etwa mit Xylol und Methylenjodid. Am eindrucksvollsten ist er wohl, wenn dem zunächst in Methylenjodid liegenden Schliff vom Deckglasrand her langsam Xylol zugesetzt wird. Macht man dies bei eingeschalteter Gipsplatte, so kann man den jeweiligen optischen Charakter direkt ablesen; schaltet man die Gipsplatte aus, so hat man nur einen zweimaligen Wechsel: aus hell aufleuchtend in dunkel und wieder in hell. — Weiter machte W. J. Schmidt noch folgende Feststellung von Bedeutung: die Umkehr der Doppelbrechung in den oben geschilderten Versuchen geht jeweils über eine Reihe abweichender Polarisationsfarben vor sich. Die Farbfolge an einer bestimmten Stelle war etwa:

Polarisationsfarbe	Optischer Charakter, bestimmt mit der Gipsplatte Rot I
blauweiß I. O.	positiv
blau	isotrop
rot	isotrop
gelbbraun	isotrop
weiß	negativ
blauweiß	negativ
blau	isotrop
rotgelb	isotrop
gelb	isotrop
weiß	positiv

Die Farbnuancen der blauen und roten Töne und die Tatsache des Auftretens dieser Farben in einem Bereich, der nach Aussage der Gipsplatte scheinbar isotrop ist, bekunden sie als anormale Polarisationsfarben; in der normalen Folge der Polarisationsfarben müßte an dieser Stelle ein schwaches Graublau auftreten.

Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche war also die Abhängigkeit des optischen Charakters von der Brechzahl und das Durchlaufen der anormalen Farben! Diese beiden Erscheinungen sind ein Merkmal für das Zusammenwirken von positiver Formdoppelbrechung und negativer Eigendoppelbrechung.

H. Ambronn (43a) hat Form- und Eigendoppelbrechung an Modellsubstanzen (Zelloidin, Zellulose) untersucht, mit seinen Imbibitionsversuchen die Erscheinungen bei ihrem Zusammentreffen geklärt und damit den Boden für die Anwendung seiner Theorie der Doppelbrechung auf weitere biologische Objekte bereitet. An allen tierischen (und pflanzlichen) Geweben, die seitdem genauer polarisationsoptisch untersucht wurden, haben sich Eigen- und Formdoppelbrechung nebeneinander gezeigt [(38), S. 58].

Da dies Zusammenwirken von Form- und Eigendoppelbrechung den Kernpunkt bei der endgültigen Klärung des Feinbaues des Zahnschmelzes durch W. J. Schmidt darstellt, möchte ich an dieser Stelle etwas weiter ausholen. Zunächst müssen hier die Ergebnisse Ambronns berücksichtigt werden, der seinerseits auf den theoretischen Betrachtungen von O. Wiener über die Doppelbrechung von Mischkörpern aus zwei Komponenten von verschiedenem Brechungsindex fußt. Ein System aus parallelisierten Stäbchen, deren Dicke und Abstände im Vergleich zur Lichtwellenlänge klein sind, wirkt positiv einachsig doppelbrechend in bezug auf die Orientierungsachse, wenn die Brechzahlen beider (isotropen!) Anteile (der Stäbchen und der sie trennenden Masse, etwa einer Flüssigkeit) verschieden sind. Die Stärke dieser „Stäbchendoppelbrechung" nimmt zu mit der Differenz der Brechzahlen der beiden Anteile des Mischkörpers, gleichgültig, welcher von ihnen den größeren Brechungsindex hat. Haben aber beide gleiche Brechzahl, so schwindet die Doppelbrechung. Ferner hängt die Stärke der Doppelbrechung von der Regelmäßigkeit der Anordnung der Teilchen (Maximum bei Parallelstellung) und von dem relativen Volumverhältnis beider Komponenten ab (Maximum bei Gleichheit des Volumens von Stäbchen und Zwischenmasse).

[6]) Eine kurze Darstellung der polarisationsoptischen Erscheinungen am Zahnschmelz im Sinne von W. J. Schmidt findet sich bei Lehner und Plenk [(34), S. 532—537].

Es ist nun natürlich möglich und erfahrungsgemäß bei natürlichen Mischkörpern sogar meist der Fall, daß auch die Teilchen selbst infolge ihres molekularen Gefüges doppelbrechend sind: Eigendoppelbrechung. Die Eigendoppelbrechung kann freilich nur in Erscheinung treten, wenn die Feinbauteilchen regelmäßig — möglichst parallel — geordnet sind. Liegen submikroskopische Teilchen wirr durcheinander, so hebt sich die optische Wirkung der einzelnen auf und es entsteht sogenannte statistische Isotropie; sind die Teilchen dagegen geordnet, so addiert sich die Wirkung der einzelnen und ihre Eigendoppelbrechung tritt hervor.

Bleiben wir bei dem häufigsten Fall der stäbchenförmigen Teilchen im Mischkörper, so können diese positiv oder negativ eigendoppelbrechend in bezug auf ihre Länge sein. Bei positiven Teilchen addiert sich ihre Eigendoppelbrechung zu der positiven Stäbchendoppelbrechung. Sind die Teilchen dagegen negativ (wie dies z. B. für den den Zahnschmelz aufbauenden Hydroxylapatit zutrifft), so können drei verschiedene Fälle eintreten:

Formdoppelbrechung > Eigendoppelbrechung = + Gesamtdoppelbrechung

Formdoppelbrechung < Eigendoppelbrechung = — Gesamtdoppelbrechung

Formdoppelbrechung = Eigendoppelbrechung = Isotropie

Die im letzten Falle auftretende Isotropie kommt also durch die Kompensation der beiden gleichzeitig vorhandenen Doppelbrechungen entgegengesetzten Vorzeichens zustande.

Zusammenwirken von positiver Formdoppelbrechung und negativer Eigendoppelbrechung dokumentiert sich im Imbibitionsversuch durch einen zweimaligen Wechsel des optischen Charakters bei gleichzeitigem Durchlaufen anormaler Polarisationsfarben. Das ist folgendermaßen zu verstehen: die Eigendoppelbrechung bleibt während des ganzen Versuches natürlich immer dieselbe, da sie eine Materialkonstante darstellt; die Stärke der Formdoppelbrechung dagegen nimmt mit der Differenz der Brechungsindizes von Teilchen und Zwischenmasse zu (siehe oben). Ändert man also den Brechungsindex der Zwischenmasse, indem man mit Flüssigkeiten verschiedener Brechzahl imbibiert, so muß sich auch die Stärke der Formdoppelbrechung gesetzmäßig ändern. Die Ergebnisse des Imbibitionsversuches lassen sich zweckmäßig in einer Kurve darstellen (12): auf der Abszisse werden die Brechungsindizes in steigender Reihenfolge aufgetragen, auf der Ordinate die für die Stärke[7]) der Doppelbrechung gefundenen Werte, die positiven Werte über, die negativen Werte unter der Abszisse. Eine typische Formdoppelbrechungskurve des jugendlichen Zahnschmelzes sei der größeren Anschaulichkeit halber hier beigegeben (siehe auch 42a): Fig. 6. Die gestrichelte

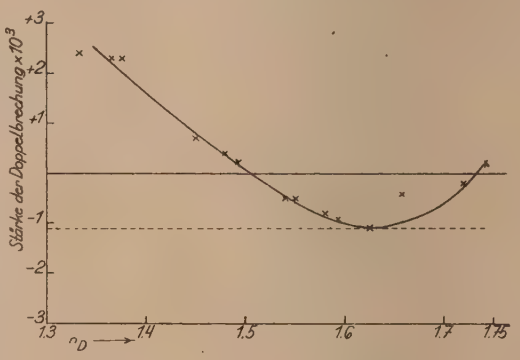


Fig. 6. Doppelbrechungskurve eines Meßpunktes aus dem Schmelz eines noch nicht durchgebrochenen Schneidezahnes vom Neugeborenen (nach eigenen Untersuchungen). Erklärung im Text.

Linie durch den Fußpunkt der Kurve stellt die während des ganzen Imbibitionsversuches gleichbleibende Eigendoppelbrechung des Schmelzes dar. Etwa bei n_D 1,5 und n_D 1,73 haben positive Form- und negative Eigendoppelbrechung gleiche Stärke und heben sich daher gegenseitig auf; bei n_D 1,625, dem Fußpunkt der Kurve, ist der Brechungsindex von Teilchen und Zwischenmasse gleich, die Formdoppelbrechung ist verschwunden und die negative Eigendoppelbrechung allein wirksam; oberhalb von n_D 1,73 und unterhalb von n_D 1,5 ist die positive Formdoppelbrechung stärker und kommt zur Geltung. — Will man die reine Formdoppelbrechung ermitteln, so muß man von der gemessenen Gesamtdoppelbrechung die Eigendoppelbrechung subtrahieren (bei negativer Eigendoppelbrechung addieren!).

Auch die zweite auffällige Erscheinung beim Imbibitionsversuch am Zahnschmelz, das Auftreten anormaler Polarisationsfarben, ist charakteristisch für das Zusammentreffen von positiver Form- mit negativer Eigendoppelbrechung. Die verschiedene Dispersion der Form- und Eigendoppelbrechung (28) bedingt, daß — bei Untersuchung in weißem Licht — die Isotropie durch Kompensation von positiver und negativer Doppelbrechung für die einzelnen Farben nicht gleichzeitig, sondern nacheinander eintritt: Die Farbe, für die gerade Isotropie herrscht, fällt für die Doppelbrechung aus, und damit muß die Polarisationsfarbe anormal werden. Bei steigendem Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit beginnt die Isotropie im Blau und geht über alle Spektralfarben nach Rot.

W. J. Schmidt konnte also zeigen, daß beim jugendlichen Zahnschmelz negative Eigendoppelbrechung mit positiver Formdoppelbrechung zusammenwirkt. Er folgert daraus [(10), S. 11]: „Da der junge Schmelz Stäbchendoppelbrechung zeigt, so muß sein Aufbau aus kleinsten, stäbchenartigen Teilchen vorausgesetzt werden, die mit ihrer Länge untereinander und zur optischen Achse — und damit auch annähernd zur Prismenachse — mehr oder minder genau parallel geordnet sind." Nach der Theorie der Formdoppelbrechung geht der größere Durch-

[7]) Die Stärke der Doppelbrechung D [(28), S. 450] eines Objektes ergibt sich aus der Differenz der beiden ihm zukommenden Brechungsindizes für ordentlichen und außerordentlichen Strahl, also $D = n_g - n_k$; $n_g - n_k$ ist außerdem $= \frac{\Gamma}{d}$ (Γ = Gangunterschied der beiden Wellen, d = Dicke des Objekts), so daß man also aus Gangunterschied (gemessen etwa mit dem Berekkompensator [(28), S. 517ff.]) und Dicke des Objektes die Gesamtdoppelbrechung bestimmen kann, die dann in der geschilderten Kurve aufgetragen wird.

messer der Teilchen mit der größeren Achse der wirksamen Indexellipse zusammen.

Schon v. Ebner war der Ansicht (siehe oben), daß die Veränderung des Zahnschmelzes bei der Erhärtung darin bestehe, daß immer neue Kalkteilchen zwischen die bereits vorhandenen eingelagert werden. Diese Annahme bestätigt sich nach W. J. Schmidt (10, 11, 16, 28), und auch daraus geht hervor, daß ein Schmelzprisma nicht ein Kristallindividuum sein kann, da Kristalle nur durch Apposition wachsen. Durch die immer fortschreitende Einlagerung von neuen Teilchen in das alte Gefüge wird das (imbibierbare) Lückensystem im Schmelzprisma immer stärker verengt, bis es vollkommen ausgefüllt ist: das System Micelle-Intermicellar-Lücken hat dann keine Mischkörpernatur mehr und also die Formdoppelbrechung verloren[8]).

Beim unreifen Elefantenschmelz sah W. J. Schmidt (28) am isolierten Prisma das eine Ende noch positiv (das äußere Ende), das andere schon völlig erhärtet und negativ (das dem Dentin zugewandte Ende, an dem die Verkalkung beginnt). Zwischen beiden liegt isotroper Übergangsschmelz. Man kann also durch Beobachtung mit der Gipsplatte Rot I. die verschiedenen Stadien der Erfüllung der Intermicellarlücken in einem Prisma nebeneinander sichtbar machen.

Eine messende Verfolgung des Kurvenverlaufes (Harders-Steinhäuser, 42) bei Imbibition in Entwicklung begriffener Zahnstadien, Zahnscherbchen von Neugeborenen, lehrte, daß die Eigendoppelbrechung ein Maß der Verkalkung ist; mit zunehmender Einlagerung von Kalk steigt die Eigendoppelbrechung kontinuierlich. Dagegen wächst die Formdoppelbrechung nur bis zu einem Maximum — gleiches Volumen von Micellen und Intermicellarlücken! — und sinkt dann wieder ab, bis sie bei vollständiger Erhärtung des Schmelzes gleich Null wird und die Eigendoppelbrechung der Micelle allein übrigbleibt. Entsprechend der Änderung der Formdoppelbrechung werden ihre Kurven erst steiler bis zu dem Maximum und dann wieder flacher.

Um die organische Substanz eines Schliffes allein zu untersuchen, entkalkt man ihn (etwa mit 5 Proz. HNO_3, $^1/_2$ Proz. Milchsäure, 5 Proz. Trichloressigsäure) — natürlich mit äußerster Sorgfalt —, sie bleibt dann als ein empfindlicher Film zurück (28, 41). Das gleiche erreichte Keil bei dem künstlichen Zuende-Entkalken kariöser Stellen im Schliff. Die organische Masse ist besonders reichlich an den Stellen, wo sogenannte Büschel und Lamellen den Schmelz durchziehen. Sie zeigt sich zwischen gekreuzten Nikols als schwach positiv doppelbrechend in bezug auf die Prismenlänge. Die organische Grundlage der Schmelzprismen muß also auch einen geordneten Feinbau haben. W. J. Schmidt [(28), S. 620] stellt die Vermutung auf, daß diese organische Grundlage richtend auf die ausfallenden Apatitkriställchen wirkt, ähnlich wie im Knochen die zuerst gebildeten kollagenen Fasern richtunggebend für die Einlagerung der Kalksalze sind (siehe auch 30, S. 802).

Zusammengefaßt ist das Ergebnis der von W. J. Schmidt unternommenen Analyse der submikroskopischen Struktur des Zahnschmelzes (außer den erwähnten Arbeiten siehe auch 12, 17, 18, 24, 25, 29) folgendes:

1. Die Submikronen zeigen (negative) Eigendoppelbrechung in bezug auf die Prismenlänge; sie müssen also, da es sich um ein Kalksalz handelt, in kristallinem Zustande vorliegen. [Die kristalline Natur der den Schmelz aufbauenden Kalksalze wurde in der Folge in zahlreichen röntgenographischen Untersuchungen (43, 44, 46—51) erwiesen.]
2. Querschliffe von Schmelzprismen bleiben unter allen Azimuten und während des ganzen Imbibitionsversuches dunkel. Positive Form- und negative Eigendoppelbrechung müssen daher beide einachsig sein, mit der optischen Achse etwa parallel der Prismenachse.
3. Das Gefüge des jugendlichen Schmelzes zeigt also positiv einachsige Formdoppelbrechung. Die darin vorhandenen Poren müssen daher nach der Länge des Prismas gestreckt sein; das ist nur verständlich, wenn man auch mit Feinbausteinen rechnet, die nach der Prismenlänge gestreckt sind. Bei einem optisch einachsigen Material ist Streckung nach der kristallographischen c-Achse (= optische Achse) zu erwarten. Da sich der jugendliche Schmelz sehr schnell imbibieren läßt, im Gegensatz zu anderen Geweben wie Chitin und Zellulose, bei denen dies Stunden und Tage beansprucht, müssen die Lücken zwischen den Teilchen verhältnismäßig groß sein.
4. Nach dem Entfernen der organischen Bestandteile (Kochen in Glyzerin-Kalilauge, 25) bilden die anorganischen Bestandteile des Zahnschmelzes noch immer eine zusammenhängende Masse; ebenso bleibt bei vorsichtigem Entkalken (28, 33) von Schmelzschliffen die organische Substanz als feiner, doppelbrechender Film zurück. Darum müssen wir für den Schmelz einerseits ein zusammenhängendes festes Kalkgerüst: „Micellargefüge" nach Frey-Wyssling (52), als auch andererseits ein zusammenhängendes Zwischenraumsystem annehmen. Wir kommen so zu einem micellaren System, wie es Frey-Wyssling für die Zellulose ermittelt hat, im Gegensatz zu dispersen Systemen, bei denen — auf unseren Fall angewandt — die Kalkmicelle frei in einer zusammenhängenden Intermicellarmasse liegen müßten. Nach diesen Überlegungen stellt sich das Schema des Schmelzfeinbaues nicht mehr in der von W. J. Schmidt (17) gezeichneten Form dar. Es ergibt sich vielmehr ein Bau, wie er in Fig. 7a und b in Quer- und Längsschnitt — einer Anregung von W. J. Schmidt folgend — darzustellen versucht wurde: Sowohl Micelle als auch Intermicellarmasse bilden ein zusammenhängendes Gefüge[9]).

Polarisationsoptik und Röntgenographie weisen übereinstimmend auf Kristallnatur und Apatitähnlichkeit (10, 15, 44, 46) der Feinbausteine des Zahnschmelzes hin[10]). Auch die polarisationsoptisch ermit-

[8]) v. Ebner teilt (9) die Beobachtung mit, daß bei gewissen Beuteltieren (Hypsiprimnus, Petaurus) auch der Schmelz des ausgewachsenen Tieres positive Doppelbrechung zeigt, d. h. also, daß diese Zähne nicht vollkommen verkalken.

[9]) In zwei Arbeiten über den Schmelz der Fledermaus Myotis macht Loher (21, 22) auch polarisationsoptische Angaben, die aber bedeutungslos sind.

[10]) Auch Gross (15) bestätigt die Apatitnatur des Schmelzes, und zwar sowohl polarisationsoptisch als auch röntgenographisch, wobei er der letzteren Untersuchungsmethode der größeren Sicherheit halber den Vorrang gibt. So glaubt er, daß die (kollagene) Kittsubstanz der Schmelzprismen durch Kapillar-

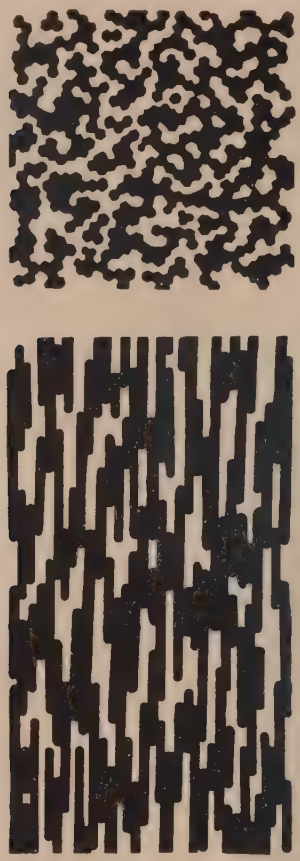


Fig. 7. Schema des micellaren Aufbaues des (jugendlichen) Schmelzes in Quer- (a) und Längsansicht (b).

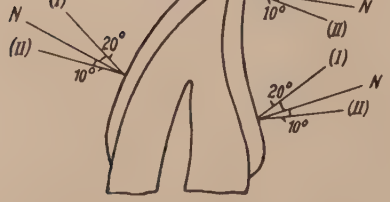


Fig. 8. Darstellung der Lage der beiden röntgenographisch ermittelten Faserachsen im Schmelz [Thewlis (46), S. 295]. N = Oberflächen-Normale, I = Faserachse I, II = Faserachse II.

kräfte oder mechanischen Druck „den geringen Grad von optischer Anisotropie erhalten kann, der zur Vortäuschung des ... kristallinen Verhaltens hinreicht".

telte Orientierung der Kristallite findet in der Röntgenographie ihre Bestätigung. Nach Funaoka (43) sind die Mikrokristalle des Schmelzes alle in bezug auf eine ihrer Achsen parallel zueinander und zur Prismenachse angeordnet. Im Gegensatz dazu fand Thewlis (46, 47, 48—51) in den meisten Fällen eine doppelte Orientierung (doppelte Faserstruktur) von Apatitkriställchen im menschlichen Zahnschmelz. Die Faserachsen entsprechen der [001]-Richtung der Apatitkristallite. Sie sind etwa um 30° gegeneinander geneigt (Faserachse I und II); beide Richtungen treten aber verschieden stark auf, so daß also in einer der beiden Richtungen mehr Kriställchen liegen müssen als in der anderen. Fig. 8 zeigt, aus Thewlis [(46), S. 295] entnommen, die Anordnung der Faserachsen zur Normalen. — Bei dem selteneren einfaserigen Schmelz ist die Faserachse um etwa 20° gegen die Normale geneigt; in Fig. 8 müßte dann Faserachse II ausfallen. Hundezähne zeigen im Röntgenbild keine doppelte Orientierung der Faserachsen, sondern diese stehen immer normal zur Kante des Zahnes. Diese röntgenographischen Ergebnisse decken sich mit den polarisationsoptischen. Schon v. Ebner hat gesehen und abgebildet, daß am isolierten Schmelzprisma, besonders am geflügelten, häufig die beiden Längshälften nicht gleichzeitig aufleuchten. Das gleiche hat W. J. Schmidt an isolierten Prismen vom indischen Elefanten gezeigt; die Prismen leuchten zwar in Diagonalstellung gleichmäßig auf, die Auslöschung ist aber in Orthogonalstellung nicht ebenso gleichmäßig, sondern sie erfolgt für jede Prismenhälfte gesondert (35, 39, 40). W. J. Schmidt schloß daraus auf eine Art Fiederstruktur im einzelnen Prisma; die Auslöschung erfolgt jeweils parallel der fiederigen Streifung; und das Prisma wirkt nicht negativ in bezug auf die Längsachse, sondern in bezug auf diese beiden Richtungen, die unter einem Winkel zueinander stehen. Nach Messungen von W. J. Schmidt divergiert die Auslöschrichtung beider Hälften (beim indischen Elefanten) um 15—20°. „Es divergiert also die Faserrichtung [= n_k der Eigendoppelbrechung und zugleich — gemäß der positiven Formdoppelbrechung — = Längsachse (c-Achse) der Kristallite] bzw. die Orientierung der Kristallite in den beiden Prismenhälften um diesen Betrag."

Hierfür finden sich auch bei mikroskopischer Beobachtung in gewöhnlichem Licht einige Anhaltspunkte: v. Ebner (4, 9) fand an vielen isolierten jungen Schmelzprismen seitlich anhängende Flügel, in der ganzen Prismenlänge. Diese Flügel zersplittern leicht in Nadeln, und zwar geschieht das nicht parallel der Länge des Prismas, sondern schräg dazu, im Winkel von etwa 30° [(9), S. 23]. Außerdem zeigen fertige Schmelzprismen beim Isolieren häufig Schrägbrüche. Ähnlich fand W. J. Schmidt am sehr jungen Prisma des indischen Elefanten eine ausgeprägte Längsstreifung und häufig am Rand eine nadelartige Aufsplitterung in einer Art Fiederung (28, 40).

Auch der röntgenographische Befund am Hundeschmelz, der eine einfache Faserstruktur aufweist, findet seine polarisationsoptische Bestätigung: nach Cape und Kitchin löst der Hundeschmelz parallel der Prismenlängsachse, die hier also mit der Kristallitlängsachse zusammenfallen muß, aus[11]).

[11]) Proell und Diener (27) geben das Bild eines Zahnschliffes in farbig polarisiertem Licht. Betreffs ihrer weiteren Angaben siehe W. J. Schmidt (30).

Die Kristallitgröße im Zahnschmelz bestimmte J. Thewlis (48) zu 10^{-5} bis 10^{-6} cm, was wohl eher den Tatsachen entspricht als der von Trömel und Möller (45) mit rund 10^{-4} cm angegebene Wert. Bei Annahme dieses letzten ($= 1\ \mu$) müßten ja die Kristallite unter günstigen Bedingungen im Mikroskop sichtbar werden.

Die Untersuchung der Doppelbrechung wird in wesentlicher Weise ergänzt durch die dichroitische Färbung [(W. J. Schmidt (23)]. Diese äußert sich darin, daß das Objekt, bei Beobachtung über dem Polarisator allein, eine verschiedene Farbe aufweist, je nachdem die eine oder die andere Schwingungsrichtung der des Polarisators parallel steht. Auch dichroitische Färbbarkeit eines Objektes beweist seinen micellaren Aufbau. Denn wenn der Dichroismus Eigendichroismus ist, also der Farbkörper geordnet eingelagert ist, dann muß das Material die Fähigkeit zu orientierter Adsorption haben, was für seine Kristallinität spricht; wenn aber der Dichroismus Formdichroismus ist, müssen die von der Farbe erfüllten Intermicellarlücken regelmäßig orientiert bzw. anisodiametrisch sein. Beide Fälle sind also nur vorstellbar bei micellarem Aufbau des Objektes. Jugendliche isolierte Prismen vom Elefanten ließen sich mit Kongorot (10, 16, 23) färben. Über dem Polarisator allein beobachtet, erscheinen sie braunrot, wenn ihre Länge mit der Polarisatorschwingungsebene parallel läuft, blaßrot, wenn sie senkrecht darauf steht. „Die im Hauptschnitt schwingende außerordentliche Welle wird also stärker adsorbiert" [(11), S. 329]. In Kanadabalsam eingebettet, zeigen in Kongorot gefärbte Prismen im Gegensatz zum ungefärbten Prisma positive Doppelbrechung: die positive Doppelbrechung des Kongorotes überkompensiert die negative des Schmelzes. Auch mit 1proz. Silbernitrat- und Goldchloridlösungen läßt sich der Schmelz dichroitisch färben. Silberfärbung verstärkt die negative Doppelbrechung des Schmelzes. An ganzen Schliffen ist im Gegensatz zu isolierten Prismen die dichroitische Färbung nur schlecht oder gar nicht zu erreichen. Alle Ergebnisse über diese Färbungen am Zahnschmelz sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt [nach Angaben in (10).]

Tabelle der dichroitischen Färbungen am Zahnschmelz.

Farbe	Prismenlänge ∥ Schwingungsrichtung des Polarisators	Prismenlänge ⊥ Schwingungsrichtung des Polarisators
Kongorot	braunrot	blaßrot
Goldchlorid	violettblau	rötlich
Silbernitrat	dunkelbraun	hellbraun
Silbernitrat	violettblau	blaß rötlich violett

Untersuchungen an verändertem Schmelz.

Die schon von Hoppe (2) entdeckte Tatsache, daß man den negativen, also fertig entwickelten Schmelz durch Erhitzen wieder positiv machen kann, läßt sich nach der Erklärung des Feinbaues von W. J. Schmidt leicht verstehen: wie auch sonst an Kalkstrukturen (z. B. Kalzitnadeln der Schwämme) feststellbar, wird der Schmelz durch Erhitzen wieder fein porös, „wahrscheinlich mit dem Verdampfen minimaler Wassermengen" [(10), S. 15]. Die entstehenden submikroskopischen Hohlräume müssen wie die im jugendlichen Schmelz wieder gestreckt und regelmäßig angeordnet sein, da sie zu positiver Formdoppelbrechung Veranlassung geben. Dieser künstlich positiv gemachte Schmelz ist aber nicht mit Flüssigkeiten imbibierbar; man muß also annehmen, daß die entstandenen feinen Hohlräume hier allseits abgeschlossen sind.

A. Keil, ein Schüler von W. J. Schmidt, hat sich eingehender mit der künstlichen Umwandlung negativen Schmelzes in positiven Schmelz befaßt (31). Er kochte den Schmelz in verschiedenen Flüssigkeiten und fand dabei, daß die Umkehr der negativen in positive Doppelbrechung schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen eintritt, auf jeden Fall bei viel niedrigeren als Hoppe anwandte. Nachfolgende Tabelle zeigt die von ihm angewendeten Medien mit Siedetemperatur und Wirkung auf den Schmelz.

Erhitzungsmittel	Siedetemp. in Grad C	Opt. Charakter negativen Schmelzes nach 3—4 Min. lang. Sieden
Wasser	100	—
Xylol	139	—
Terpentinöl . . .	150—175	—
Origanumöl . . .	161	+
Kanadabalsam . .	?	+
Anilin	183	+
Cedernöl	237	+ *)
Glyzerin	290	+
Glyzerin-Kalilauge	?	+

*) Bei einem von zwei Schliffen nicht!

Nach v. Ebner (9) und W. J. Schmidt (28) wandelt auch das Glühen des Schliffs auf dem Platinblech die negative in positive Doppelbrechung um.

Dabei entdeckte Keil die Tatsache, daß die zahnbeinnahen Schichten die Doppelbrechung bei niedrigerer Temperatur umkehrten als die äußeren Schmelzschichten. Dies ist erstaunlich, weil gerade der innere Schmelzrand immer besonders hell aufleuchtet in polarisiertem Licht und auch höhere Doppelbrechung [(36) S. 207] zeigt.

V. v. Ebner (9) und kürzlich Harders-Steinhäuser (42) konnten zeigen, daß bei der Erhärtung des jungen Schmelzes eine schmale innerste Zone schon sehr gut und stark verkalkt, während die weitere Ausbreitung des negativen Schmelzbezirkes dann nur langsam vor sich geht. Außerdem fand Keil (31), daß bei kariöser Entkalkung des Schmelzes eine basale Schicht sehr lange verschont bleibt. Alle diese Angaben deuten auf eine stärkere Verkalkung des Schmelzes am inneren Rand und stehen in einem gewissen Gegensatz zu röntgenographischen Untersuchungen von Thewlis (47, 50, 51), der durch eine mikrophotometrische Ausmessung der Diagramme stärkere Verkalkung am äußeren Schmelzrand feststellte.

Auf die Erscheinungen am Schmelz bei Karies möchte ich nur insoweit eingehen, als die dabei in Betracht kommenden Erscheinungen für die submikroskopische Analyse von Wichtigkeit sind. Schon oben (S. 90) wurde erwähnt, daß sowohl Andresen (13) als auch Cape und Kitchin (19) feststellten, daß kariöser und künstlich entkalkter Zahnschmelz positiv doppelbrechend in bezug auf die Prismenlänge erscheint. A. Keil (31) verfolgte die natürliche (Karies) und künstliche Entkalkung mit dem Polarisationsmikroskop. Zu Beginn eines kariösen Entkalkungs-

vorganges zeigen die Schmelzprismen eine deutliche Querstreifung (dasselbe sah auch schon v. Ebner bei leichter Anätzung eines Schliffes mit Säure), die sich besonders in Diagonallage der Prismen zwischen gekreuzten Nikols als dunkle Streifen deutlich bemerkbar macht. Das Prisma ist im ganzen noch negativ, die Querstreifen stellen Gebiete gesenkter Doppelbrechung dar. Mit zunehmender Schädigung der Prismen werden die Querstreifen und immer darauf folgend die ganzen Prismen isotrop und dann positiv mit gelblicher Polarisationsfarbe (gesunder Schmelz hat bläulichweiße Polarisationsfarbe!). Im Verlauf des kariösen Prozesses treten anormale Polarisationsfarben (in der Richtung von Rot nach Blau beim Übergang aus negativem in positiven Schmelz) auf.

Eine Prüfung der anormalen Farben in monochromatischem Licht ergab nach Keil:

Farbe	Isotropie für	Wellenlänge
Bläulich (neg. Seite vom Schmelz)	Rot	bis 590 mμ
Bräunlich	Grün und Blau	485—400 mμ
Gelblich	Blau	440—400 mμ

Karies und ebenso künstliche Entkalkung scheinen so vor sich zu gehen, daß — umgekehrte Reihenfolge wie bei der Verkalkung! — erst einzelne Micelle aus dem Verband herausgelöst werden und eine immer lockerer werdende poröse Masse stehen bleibt, bis die völlige Lösung eintritt. Wärmeeinwirkung vergrößert den kariösen Bereich. Die interprismatische Substanz löst sich bedeutend langsamer bei der Entkalkung als die Prismen selbst. Messung und Vergleich der Stärke der Doppelbrechung an kariösen Zahnstellen zeigte, „daß diese Hohlräume zwischen noch vorhandenen Kalkkristalliten gewöhnlich umfangreicher sind, als solche durch partielle Entkalkung normalen Schmelzes künstlich hervorgerufen werden können" [Keil (41), S. 63].

Ein großer Unterschied zwischen natürlicher und künstlicher Entkalkung liegt darin, daß der kariöse Schmelz, ebensowenig wie der durch Hitze porös gewordene, nicht imbibierbar ist (32, 33), während der teilweise künstlich entkalkte Schmelz sich imbibieren läßt. Auch im kariösen Schmelz müssen sich also allseits geschlossene Hohlräume finden, während die Säurewirkung den Schmelz in einen Zustand versetzt, in dem die Hohlräume offen und daher imbibierbar sind.

Über die Natur des Verschlusses der intermicellaren Hohlräume bei positiv gewordenem Schmelz äußert sich Keil [(41), S. 63]: „Der Verschluß der submikroskopischen Hohlräume sowohl beim kariösen, als auch beim erhitzten Schmelz geschieht mit Wahrscheinlichkeit durch die organischen Bestandteile des Gewebes (Eiweißstoffe), die ihre ursprüngliche Orientierung verlassen haben. Es gelang aber noch nicht, diese Bestandteile allein zu entfernen und so eine Imbibierbarkeit des kariös-positiven Schmelzes zu erreichen." Allerdings ist hierzu zu fragen, ob der geringe Gehalt des Schmelzes an organischen Stoffen ausreichen würde, um diese zahlreichen Hohlräume zu verschließen, und ob bei dem Kochen der Schliffe in den oben genannten Flüssigkeiten (bes. Glyzerin und Kalilauge!) die organische Substanz noch vorhanden sein kann.

Keil hat auch eine messende Untersuchung von normalem, kariösem, erhitztem und künstlich entkalktem Schmelz vorgenommen (36). Diese Untersuchung brachte das interessante Ergebnis, daß der durch Karies positiv gewordene Schmelz eine sehr starke Doppelbrechung zeigt, während die Doppelbrechung des erhitzten positiven Schmelzes nur etwa ein Drittel davon betrug, ebenso wie auch der teilweise entkalkte Schmelz nur geringe Doppelbrechung aufweist. Obwohl in allen drei Fällen der negative, normale Schmelz sich in positiven verwandelt hat, ist also doch mit verschiedenen feinbaulichen Verhältnissen zu rechnen: im kariösen Schmelz müssen — entsprechend der höheren Formdoppelbrechung — die Lücken größer sein als in den beiden anderen Fällen. Als zweite Möglichkeit für die hohen Formdoppelbrechungswerte im kariösen Schmelz kommt nach Keil noch ein etwa zwischen den Kristalliten verbliebenes Imbibitionsmittel in Frage. Untersuchungen in auffallendem Licht (31) sprechen für Luftinhalt der Hohlräume, aber es könnte auch ein anderes Gas (etwa Kohlensäure) oder ein Gasgemisch sein.

Die zwischen den Schmelzprismen liegende verkalkte Kittsubstanz zeigt ein abweichendes Verhalten gegenüber den Prismen. Sie ist, wie bereits oben erwähnt, viel weniger empfindlich gegen Säureeinwirkung. Nach Keil ist das zwischenprismatische Gerüstwerk doppelbrechend. So leuchtet etwa bei Orientierung eines Prismenlängsschliffes unter 40° gegen die Diagonalstellung zwischen den jetzt dunklen Prismen deutlich die interprismatische Substanz in langen Streifen auf [Keil (36), S. 212ff.]. Die optische Orientierung der Kittmasse muß erheblich von derjenigen der Prismen selbst abweichen. Überraschend ist nun aber die Tatsache, daß auch auf dem Querschliff durch die Schmelzprismen, also senkrecht zu der vorherigen Richtung, die interprismatische Substanz — diesmal als Netzwerk — hell aufleuchtet. Diese hellen Ringe um die auslöschenden Prismen zeigen aber kein dunkles Kreuz, das auf radial zum Prisma gestellte Schwingungsrichtung in der interprismatischen Substanz schließen ließe und damit die Erscheinung erklärte. Keil bespricht die Erklärungsmöglichkeiten der Erscheinung. Die meiste Wahrscheinlichkeit scheint ihm die Erklärung als Depolarisationserscheinung zu haben (also Polarisation des Lichtes durch Beugung, so daß das Objekt in keiner Lage ganz auslöscht). Angesichts anderer Bilder, bei denen die interprismatische Masse einmal längs und einmal quer getroffen wurde, zweifelt Keil allerdings wieder an dieser Erklärung, da er sonst echte Doppelbrechung und Depolarisation nebeneinander annehmen muß. Er zieht dann auch optisch zweiachsige Doppelbrechung für die interprismatische Substanz in Betracht. — Da die Auslöschrichtung in der Kittmasse nach oben Gesagtem von der der Schmelzprismen abweicht, wäre aber auch der Fall denkbar, daß der Kalk der Kittmasse einachsig ist, aber durch Schrägstellung der optischen Achse zum Prisma in den beiden gewählten Schliffrichtungen aufleuchtet, da die Richtung senkrecht zur optischen Achse nicht getroffen ist.

Auch bei manchen niederen Wirbeltieren ist eine doppelbrechende Schmelzschicht auf den Zähnen nachzuweisen. Der Schmelz zeigt hier keine Gliederung in Prismen. Polarisationsoptisch gut durchgearbeitet ist hieryon nur der Schmelz des Krokodilzahnes . G. Erler (37), eine Schülerin von W. J. Schmidt [s. a. Schulte (20)], fand, daß der

Schmelz der Krokodilzähne sich im ganzen wie der Säugerschmelz verhält. Hier wie dort ist der fertige Schmelz negativ einachsig doppelbrechend in bezug auf die zur Zahnoberfläche senkrechte Richtung [s. a. Valentin (1)]. Der jugendliche Krokodilschmelz läßt sich genau so imbibieren und zeigt dabei eine doppelte Umkehr des optischen Charakters, verbunden mit einem Durchlaufen anormaler Farben. Dabei liegen die Umkehrpunkte nahe denen des menschlichen Schmelzes, wie eine kleine Tabelle zeigt, die ich der genannten Arbeit entnehme (S. 602):

	beim Krokodil	beim Menschen
1. Umkehr	n_D 1,46	n_D 1,49
2. Umkehr	n_D 1,74	n_D 1,71

(Dabei darf natürlich nicht vergessen werden, daß diese Werte nur Mittelwerte sein können, da mit zunehmender Verkalkung die Umkehrpunkte immer mehr auseinanderrücken!)

Die mittlere Schmelzschicht des Krokodilzahnes bleibt immer stark durchsetzt mit lufterfüllten Hohlräumen, die aber allseits abgeschlossen sind und sich nicht imbibieren lassen. Sie zeigt wie die Retziusschen Streifen im menschlichen Schmelz eine braune Farbe, die nicht auf Pigment beruht. Diese Gebiete sind je nach der Menge der Hohlräume, also je nach der Stärke ihrer positiven Formdoppelbrechung positiv, isotrop oder gar schwach negativ doppelbrechend.

Wie beim menschlichen Schmelz muß auch bei dem vom Krokodil aus der Eigendoppelbrechung auf Kristallinität der Feinbauteilchen, aus der positiven Formdoppelbrechung auf die gestreckte Gestalt der Micelle, aus der doppelten Umkehr des optischen Charakters im Imbibitionsversuch bei gleichzeitigen anormalen Farben auf das Zusammenwirken von positiver Formdoppelbrechung mit negativer Eigendoppelbrechung geschlossen werden. Das von Schulte (20) gefundene dreidimensionale Faserwerk im Schmelz konnte G. Erler nicht bestätigen.

Kurze Angaben über den Schmelz bei anderen niederen Wirbeltieren finden sich nur noch bei W. J. Schmidt [(11), S. 327]. Der Schmelz vom Hautzahn des Rochens, vom Zahn des Hechts und der Schmelz auf den Schuppen des Knochenhechtes (Lepidosteus) ist negativ doppelbrechend in bezug auf die Normale seiner Schichten.

* * *

Für sein stets reges Interesse und die zahlreichen Hinweise zu dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. W. J. Schmidt recht herzlich danken.

Schrifttum (Titelsammlung).

A. Polarisationsoptische Veröffentlichungen über den Zahnschmelz in chronologischer Folge.

1. Valentin, G., 1861: Die Untersuchung der Pflanzen- und Thiergewebe in polarisiertem Lichte (Leipzig).
2. Hoppe, F., 1862: Untersuchungen über die Constitution des Zahnschmelzes. Virchows Arch. **24**, 13—32.
3. Ebner, V. v., 1890: Strittige Fragen über den Bau des Zahnschmelzes. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl., Abt. 3, **99**, 57—104.
4. Ebner, V. v., 1902a: Die Histologie der Zähne mit Einschluß der Histogenese. Scheff's Handbuch d. Zahnheilkunde, 2. Aufl., **1**, 243—302.
5. — — 1902b: Die Zähne. Köllikers Handb. d. Gewebelehre, 6. Aufl., **3**.
6. — — 1903a: Über das Hartwerden des Zahnschmelzes. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl., Abt. 3, **112**, 191—196.
7. — — 1903b: Das Hartwerden des Schmelzes. Öst. Z. Stomatologie, H. 14.
8. — — 1903c: Über die Kittsubstanz der Schmelzprismen. Dtsch. Mschr. Zahnheilk. **21**, 505—529.
9. — — 1906: Über die histologischen Veränderungen des Zahnschmelzes während der Erhärtung, insbesondere beim Menschen. Arch. mikr. Anat. **67**, 18—81.
10. Schmidt, W. J., 1923/25: Doppelbrechung und Feinbau des Zahnschmelzes. S.-B. Niederrhein. Ges. Natur- u. Heilk., Bonn. Nat. Abt. **1923/25**, 1—19.
11. — — 1924a: Die Bausteine des Tierkörpers im polarisierten Lichte (Bonn).
12. — — 1924b: Über den Feinbau tierischer Fibrillen. D. Naturwiss. **12**, 269—275, 296—303.
13. Andresen, V., 1926: The physiological and artificial mineralization of the enamel (Oslo).
14. Weidenreich, F., 1926: Über den Schmelz der Wirbeltiere und seine Beziehungen zum Zahnbein (Knochenstudien, V. Teil). Z. Anat. **79**, 292—351.
15. Gross, R., 1926: Die kristalline Struktur von Dentin und Zahnschmelz. Festschr. d. Zahnärztl. Inst. Greifswald (Berlin), 59—69.
16. Schmidt, W. J., 1928a: Die Ergebnisse der Naegeli'schen Micellarlehre bei der Erforschung des Organismus. D. Naturwiss. **16**, 900—906.
17. — — 1928b: Der submikroskopische Bau der tierischen Gewebe, erschlossen aus der Polarisationsoptik. Arch. exp. Zellforschg. **6**, 350 bis 366.
18. — — 1928c: Polarisationsmikroskopie. In Péterfi's Methodik d. wiss. Biol. **1**, 380—417.
19. Cape, A. Tregoning and Paul C. Kitchin, 1930: Histologic phenomena of tooth tissues as observed under polarized light; with a note on the roentgen-ray spectra of enamel and dentin. J. Amer. Dent. Ass. **17**, 193—227.
20. Schulte, H., 1930: Über die Struktur des Krokodilzahnes. Z. Zellforschg. **10**, 456—470.
21. Loher, R., 1930: Beitrag zum gröberen und feineren (submikroskopischen) Bau des Zahnschmelzes und der Dentinfortsätze von Myotis myotis. Z. Zellforschg. **10**, 1—37.
22. — — 1931: Weitere Resultate über den Feinbau des Zahnschmelzes und der Dentinfortsätze von Myotis myotis. Z. Zellforschg. **12**, 579—599.
23. Schmidt, W. J., 1931, Dichroitische Färbung tierischer und pflanzlicher Gewebe. Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. V, Teil 2/2, 1835—1924.
24. — — 1932/33: Der Feinbau der anorganischen Grundlage des Knochengewebes. Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilk., Nat.-wiss. Abt., **15**, 219—247.
25. — — 1933: Über die Bedeutung und Herstellung kollagenfreier Knochenschliffe. Z. wiss. Mikr. **49**, 417—426.

26. Kitchin, P. C., 1933: Some observations on the enamel development as shown in the mandibular incisor of the white rat. J. dent. Research **13**, 25—37.
27. Proell und Diener, 1933: Über den Feinbau gesunder und kranker Zähne. Z. Zellforschg. **19**, 774—777.
28. Schmidt, W. J., 1934a: Polarisationsoptische Analyse des submikroskopischen Baues von Zellen und Geweben. Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. V, Teil 10, 435 bis 665.
29. — — 1934b: Gewebe der Tiere, submikroskopischer Bau. Handwörterbuch d. Naturwiss., 2. Aufl. (Jena) **5**, 167—179.
30. — — 1934c: Einige Bemerkungen zur Arbeit von Proell und Diener, „Über den Feinbau gesunder und kranker Zähne". Z. Zellforschg. **20**, 798—802.
31. Keil, A., 1935a: Über den Wandel der Doppelbrechung des Zahnschmelzes bei Entkalkung, Wärmeeinwirkung und Karies. Z. Zellforschg. **22**, 633—649.
32. — — 1935b: Der Feinbau des gesunden und des kariösen Zahnschmelzes (Vortrag i. d. Med. Ges. Gießen). Münch. med. Wschr. Nr. 35, 1423.
33. — — 1935c: Über den Feinbau der harten Zahnsubstanzen nach Untersuchungen in polarisiertem Licht. Dtsch. Zahn-, Mund- u. Kieferheilk. **2**, 741—748.
34. Lehner, J., und H. Plenk, 1936: Die Zähne. Möllendorffs Handb. d. mikr. Anat. d. Menschen. **5**, 449—708.
35. Schmidt, W. J., 1936: Über die Orientierung der Kristallite im Zahnschmelz. D. Naturwiss. **24**, 361.
36. Keil, A., 1936: Beiträge zur Kenntnis der Doppelbrechung des menschlichen Zahnschmelzes. Z. Zellforschg. **25**, 204—220.
37. Erler, G., 1936: Über den Zahnschmelz der Krokodile. Z. Zellforschg. **23**, 589—606.
38. Schmidt, W. J., 1937a: Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma. Protoplasmamonographien Bd. 11 (Berlin).
39. — — 1937b: Über die Kristallorientierung im Zahnschmelz (Zur Mitteilung von J. Thewlis). D. Naturwiss. **25**, 43.
40. — — 1937c: Über die Orientierung der Kristallite im einzelnen Schmelzprisma. D. Naturwiss. **25**, 283—284.
41. Keil, A., 1937: Der menschliche Zahnschmelz im kariösen Zustand. Dtsch. Zahn-, Mund- u. Kieferheilk. **4**, 60—70.
42. Harders-Steinhäuser, M., 1938: Die Erhärtung des jugendlichen Zahnschmelzes nach polarisationsoptischen Untersuchungen. Z. Zellforschg. (im Druck).

B. Nichtpolarisationsoptische, aber in der Arbeit erwähnte Veröffentlichungen betr. Zahnschmelz, ferner Polarisationsarbeiten, die nicht den Zahnschmelz behandeln.

43a. Ambronn, H., 1919: Über die akzidentelle Doppelbrechung im Zelloidin und in der Zellulose. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl., S. 299—320.
43. Funaoka, L., 1926: Untersuchungen über transmikroskopische Struktur des Lebewesenkörpers. II. Die Anordnung der Mikrokristalle im Zahnschmelz. Acta Schol. med. Kioto **9**, 41 bis 43.
44. Klement, R., und G. Trömel, 1932: Hydroxylapatit, der Hauptbestandteil der anorganischen Knochen- und Zahnsubstanz. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **213**, 263—269.
45. Trömel, G., und Möller, 1933: Röntgenographische Untersuchung über den Aufbau der anorganischen Zahnsubstanz. D. Naturwiss. **21**, 346.
46. Thewlis, J., 1935: Crystal Orientation in tooth enamel. Phil. Mag., Ser. 7, **19**, 291—297.
47. — — 1936: X-rays and enamel histology. Brit. Dent. J.
47a. Bale, W. F., und H. C. Hodge, 1936: Über die Kristallorientierung im Zahnschmelz. D. Naturwiss. **24**, 141—142.
47b. Bale, W. F., M. L. Lefevre und H. C. Hodge, 1936: Über den anorganischen Aufbau der Zähne. D. Naturwiss. **24**, 636—637.
48. Thewlis, J., 1937a: Über die Kristallorientierung im Zahnschmelz. D. Naturwiss. **25**, 42—43.
49. — — 1937b: Über die doppelte Faserstruktur des menschlichen Zahnschmelzes. D. Naturwiss. **25**, 283.
50. — — 1937c: The calcification of enemal and dentine. Brit. Dent. J. **62**, 303—312.
51. — — 1937d: The radiographic examination of dental tissues in relation to their histological structure. J. Physiol. **90**, 403—414.
52. Frey-Wyssling, Alb., 1937: Über die submikroskopische Morphologie der Zellwände. Ber. dtsch. bot. Ges. **55**, 1. Generalversammlungsheft, (119)—(132).

Herstellung, Eigenschaften und Korngrößebestimmung mineralischer Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung des Graphits.

(Schluß)

Von Erich Hoffmann, Wien.

(Eingegangen am 6. Januar 1938.)

Organische Farbstoffe.

Organische Farbstoffe sind in der Regel hochmolekulare organische Verbindungen, die zu den Kolloiden oder Halbkolloiden gehören. Wegen ihrer schwachen Solvatation und wegen des Umstandes, daß ihre Stabilität auf das Vorhandensein ionogener Gruppen zurückzuführen ist, können sie als Schutzkolloide nicht verwendet werden, doch sind sie fähig, Suspensionen zu peptisieren. Die peptisierende Wirkung der molekular gelösten Farbstoffe ist mit der Bildung einer elektrischen Doppelschicht auf der Oberfläche der Teilchen, von welchen sie adsorbiert werden, zu erklären. Kolloiddisperse Farbstoffe stabilisieren auf Grund der kolloiden Schichten, die sie auf der Oberfläche des Graphits bilden. Nach der Art ihrer stabilisierenden Wirkung auf Graphitsuspensionen können die Farbstoffe in drei Gruppen eingeteilt werden [siehe darüber L. W. Ljutin[36])]. Zur ersten Gruppe gehören alle Farbstoffe, welche die Beständigkeit der Suspension nicht bzw. nur wenig bei hoher Konzentration des Farbstoffs verändern. Zur zweiten Gruppe gehören jene Farbstoffe, welche die Beständigkeit der Suspension erhöhen, wobei die Beständigkeit beim Sieden der Lösung gewahrt bleibt. Zur dritten Gruppe gehören jene Farbstoffe, welche Graphitsuspensionen stabilisieren, wobei die Beständigkeit der Suspension gewahrt bleibt, wenn man den Farbstoffüberschuß entfernt. Beim Sieden der Suspension werden diese jedoch koaguliert. Die Einteilung der Farbstoffe in diese drei Gruppen, je nach ihrer stabilisierenden Wirkung, ist mit ihrem Charakter der Adsorption auf dem Graphit eng verbunden. Aus der wässerigen Lösung werden die Farbstoffe bis zu einer gewissen Konzentration irreversibel adsorbiert. Die Menge des irreversibel adsorbierten Farbstoffs und der Charakter der Desorption hängt von seiner Natur ab. Fuchsin, Methylviolett, Methylenblau, Fluoreszein, Alizaringelb werden bis zu einer bestimmten Konzentration aus ihren Lösungen vom Graphit adsorbiert. Die Adsorption ist irreversibel. Bedingungen, welche die Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser erhöhen, wie z. B. Temperatursteigerung, Zugabe von Alkohol, führen dazu, daß der Farbstoff wieder in Lösung geht. Einige der erwähnten Farbstoffe werden stärker adsorbiert als andere, und man kann eine Verdrängung des einen Farbstoffs durch einen andern von der Oberfläche des Graphits beobachten. Nach ihrer Fähigkeit zur Adsorption können die sauren und basischen Farbstoffe in Reihen eingeteilt werden, derart, daß jedes vorhergehende Glied der Reihe das nächstfolgende von der Oberfläche des Graphits wieder in Lösung geht. Für basische Farbstoffe gilt die Reihe: Methylenblau, Methylviolett, Fuchsin. Für saure Farbstoffe: Alizaringelb, Methylorange, Tropeolin 00. Die aufgezählten Farbstoffe gehören zur ersten Gruppe, sie fördern die Bildung von beständigen Graphitsuspensionen nicht, was mit ihrem schwach ausgeprägten Kolloidcharakter zu erklären ist. Die Adsorption von Kongorot, Anilinblau und andern typischen kolloiden Farbstoffen ist bis zu einem gewissen Grade irreversibel. Die Irreversibilität der Adsorption dieser Farbstoffe auf dem Graphit ist eine ähnliche Erscheinung wie die irreversible Adsorption von Gelatine usw. Die Repräsentanten dieser Farbstoffgruppe verdrängen einander nicht von der Oberfläche des Graphits. Temperaturerhöhung vergrößert die Menge des irreversibel adsorbierten Farbstoffs. Die von den erwähnten Farbstoffen stabilisierten Suspensionen sind beim Sieden beständig. Die Schutzwirkung des irreversibel adsorbierten Farbstoffs ist zweiwertigen Kationen gegenüber sehr gering. Alizarinrot, Thymolblau und Eosin sind durch ihre verhältnismäßig hohe Konzentration gekennzeichnet, die zur Sättigung der Graphitoberfläche benötigt wird. Die Farbstoffe dieser Gruppe können einander nicht von der Oberfläche des Graphits verdrängen und werden auch von anderen Farbstoffen nicht verdrängt. Diese Farbstoffe, die zu den Halbkolloiden zählen, assoziieren sich bei der Adsorption am Graphit und erwerben so einen ausgesprochen kolloiden Charakter. Die von ihnen am Graphit gebildete Schicht hat Eigenschaften, die den Adsorptionsschichten gewöhnlicher Kolloide zukommen. Der Unterschied zwischen den kolloiden Farbstoffen und den Repräsentanten dieser Gruppe besteht nur darin, daß die von den kolloiden Farbstoffen gebildeten Schichten nicht in Lösung gebracht werden können. Die von den Halbkolloiden gebildeten Schichten kann man durch Temperaturerhöhung oder Zugabe von Alkohol teilweise in Lösung bringen. Beim Sieden pflegt die Desorption nie vollständig zu sein. Der zurückbleibende Farbstoff hat augenscheinlich einen hohen Assoziationsgrad. Im Laufe der Zeit geht ebenfalls eine Verfestigung des Farbstoffs in der Adsorptionsschicht vor sich. In der Tabelle IV sind die Eigenschaften der Farbstoffe kurz zusammengefaßt.

Seifen.

Seifen sind gute Stabilisatoren für Ruß und Graphit, worauf übrigens ein Teil ihrer Waschwirkung gegründet ist. Die mit Seifen stabilisierten Graphitsuspensionen sind gegen die Einwirkung von Elektrolyten nicht sehr geschützt. Bei der Adsorption der Seife orientiert sich das Molekül in der gesättigten Schicht so, daß die Kohlenstoffkette zur Oberfläche des Graphits und die Karboxylgruppe zum Dispersionsmedium hin gerichtet ist. Bei kleiner Konzentration der adsorbierten Seife erfolgt in der nicht gesättigten Schicht keine Orientierung und die Schicht nimmt einen hydrophoben Charakter an, weshalb man den Graphit unter diesen Bedingungen flotieren kann. Erhöht man die Konzentration der Seife, so erfolgt in der Adsorptionsschicht Orientierung der Moleküle und damit Stabilisierung der Suspension. Die Stabilität geht letzten Endes auf die Dissoziation der Karboxylgruppe zurück. Alles was diese Dissoziation beeinflußt, wie z. B. Erhöhung der Konzentration der Wasserstoffionen, erniedrigt gleichzeitig die Stabilität der Graphitsuspension. Die Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration vergrößert die Stabilität der Lösung, doch ist der Zunahme der Stabilität durch die

[36]) L. W. Ljutin, J. physic. Chem., russ., 4, 373 (1933).

Tabelle IV. Verhalten von Graphitsuspensionen in Lösungen von Farbstoffen. [Entnommen der Arbeit von L. W. Ljutin[36]).]

	Menge des irreversibel adsorbiert. Farbstoffs in mg auf 1 g Graphit	Desorption		Verhalten der Suspension			
		beim Sieden	bei Zugabe von Alkohol	in alkoholischen Medien	in sauren Medien	beim Sieden	nach Entfernung des nichtadsorb. Farbstoffs
Fuchsin . .	—	deutliche Färbung	deutliche Färbung	Koagulation	Koagulation	Koagulation	Koagulation
Methylviolett	4						
Methylblau	3,9						
Methylorange	2,1						
Alizaringelb	—						
Fluoreszein	1,0						
Kongorot .	9	keine Desorption	keine Desorption	stabil	Koagulation	keine deutl. Veränderung	stabil
Anilinblau .	10,4				—		
Eosin . . .	6	s. schw. Färb.	schw. Färb.	—	Koagulation	Koagulation	
Alizarinrot .	5,1	schwache Färbung	schwache Färbung	stabil			
Thymolblau	5,3						

gleichzeitige Wirkung der Kationen eine Grenze gesetzt.

Sonstige organische Schutzkolloide.

Für Graphit kommen außer den erwähnten Stabilisatoren noch Gummiarabikum, alkalische Lösungen von Huminsäure, verschiedene pflanzliche Extrakte, Alkaloide, pflanzliche Leime usw. als Stabilisatoren in Betracht. Die stabilisierende Wirkung dieser Stoffe ist noch nicht genügend erforscht, weswegen nur einige Hinweise gegeben werden sollen. Gummiarabikum stabilisiert Graphit sowohl in sauren als auch in alkalischen Medien. Seine Adsorption verläuft normal und die mit ihm stabilisierten Suspensionen sind nach dem Austrocknen in Wasser wieder beständig. Graphitsuspensionen, die mit Kondensationsprodukten aus Phenol und Formalin stabilisiert wurden, haben gleichfalls die Fähigkeit, nach dem Austrocknen in Wasser aufgeschwemmt, beständig zu sein.

Anorganische Kolloide.

Anorganische Kolloide haben als Stabilisatoren keine große Verbreitung. Zinnsäure ist als Schutzkolloid bei der Herstellung von Goldsolen bekannt. Ljutin und Sacharowa[37]) zeigten, daß die Hydroxydsole der dreiwertigen Metalle Eisen, Aluminium, Chrom und auch Thorium gute Stabilisatoren bei der Herstellung von Graphit und andern Suspensionen sind. Die stabilisierende Wirkung der Metallhydroxyde gründet sich darauf, daß sie an der Oberfläche des Graphits adsorbiert werden und so der Oberfläche neue Eigenschaften erteilen. Gibt man zu einem undialysierten Hydroxydsol Graphit zu, so bildet sich bei genügend großer Solkonzentration auf dem Graphit ein kolloides Häutchen. Beim Verdünnen der Suspension oder beim Waschen der Graphitteilchen geht nur ein Teil der adsorbierten Schicht wieder in Lösung. Die Adsorption ist im großen und ganzen irreversibel, das Eisenoxyd kann nur mit chemischen Mitteln entfernt werden. Die irreversible Adsorption ist eine Besonderheit des Graphits, von anderen mineralischen Oberflächen ist die adsorbierte Schicht leicht wieder in Lösung zu bringen. Die Menge des irreversibel adsorbierten Hydroxyds hängt von der Struktur des Graphits ab. Am stärksten werden die Sole von klein kristallinem Graphit adsorbiert. Solch ein Graphit kann bis zu 5 Proz. seines Gewichts an Eisenoxyd aufnehmen. Dialysierte Sole sind zur Stabilisation nicht geeignet, da sie bei Zugabe von Graphitpulver koagulieren. Doch kann man dank dem Umstand, daß das auf dem Graphit adsorbierte Eisenoxyd nicht mehr in Lösung zu bringen ist, durch Absitzenlassen der Suspension, Abgießen der darüberstehenden Flüssigkeit und neuerliche Suspendierung in reines Wasser, den größten Teil der Elektrolyte entfernen. Die Graphitteilchen sind mit einer Schicht kolloiden Eisenoxyds bedeckt und besitzen nun ähnliche Eigenschaften wie die Eisenoxydsole selbst. Sie sind negativ geladen und werden durch Anionen koaguliert. Eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration dieser Suspensionen vergrößert ihre Stabilität, vor allem der koagulierenden Einwirkung von Elektrolyten gegenüber. Die Stabilisation von Graphit mit Eisenoxydsolen hat auch praktische Bedeutung, da mit ihnen stabilisierte Suspensionen nach dem Eintrocknen und Erhitzen festhaftende lackartige Schichten bilden, was besonders bei der Verwendung von Graphitsuspensionen beim Ziehen der Wolframdrähte für Glühlampen von Bedeutung ist. In der Tabelle V ist eine zusammenfassende Darstellung, der Eigenschaften von Graphitsuspensionen, die mit den verschiedenen soeben behandelten Schutzkolloiden stabilisiert wurden, gegeben.

Graphitsuspensionen in nichtpolaren Medien.

Die Beständigkeit von kolloiden Suspensionen in nichtpolaren Medien kann man auf die gleiche Ursache zurückführen wie ihre Beständigkeit in Wasser, nämlich auf die Bildung von Solvathüllen. Doch kann zum Unterschied von Wasser die Bildung der Solvathüllen nicht durch auswählende Adsorption von Ionen zustande kommen, sondern nur durch lyophile Kolloide. In unpolaren Medien kann es daher zur Bildung von beständigen Suspensionen nur dann kommen, wenn die suspendierten Teilchen Molekülgruppen enthalten, welche fähig sind, eine Solvatationsschicht zu bilden, oder wenn sich auf der Oberfläche der Teilchen kolloide Schichten bilden, die

[37]) L. W. Ljutin und Sacharowa, Kolloid-Z. 67, 222 (1934).

Tabelle V. Verhalten von Graphitsuspensionen in Gegenwart verschiedener kolloider Stabilisatoren.

[Entnommen der Arbeit von L. W. Ljutin[36]).]

	Charakter der Suspension	Zeitpunkt der Beobachtung	Stabilität der Suspension nach 5fachem Verdünnen mit Wasser	p_H der Suspension	Stabilisierte Fähigkeit des Dispersionsmittels	Säurekonzentration, bei welcher deutliche Koagulation eintritt, in Mol/Liter	p_H, bei welchem Koag. eintritt	Verhalten der koagulierten Suspension nach Entfernung d. Elek.
1	25 Proz. Suspension eines kleinkristallinen, thermisch raffinierten Graphits in einer alkalischen Tanninlösung (10 g Tannin und 2,5 g NaOH im Liter).	Am Tage der Herstellung	stabil	12,6	positiv	0,029	9,2	stabil
		Nach 2 Monaten	stabil	8,4	negativ	0,009	6,8	stabil
2	Die gleiche Suspension wie in 1, nur ammoniakalische Tanninlösung (10 g Tannin und 12 ccm 25proz. NH_3 im Liter).	Am Tage der Herstellung	stabil	8,5	positiv	0,073	6,9	stabil
		Nach 2 Monaten	stabil	8,5	negativ	0,058	6,7	stabil
3	25 Proz. Suspension eines kleinkristallinen, thermisch raffinierten Graphits in einer alkalischen Gelatinelösung (20 g Gelatine und 30 ccm 25proz. NH_3 im Liter).	Am Tage der Herstellung	stabil	9	positiv	N. Zug. v. 0,4, keine deutl. Koagulation	—	stabil
		Nach 1 Monat	stabil	9	positiv	N. Zug. v. 0,4, keine deutl. Koagulation	—	stabil
4	25 Proz. Suspension eines kleinkristallinen, thermisch raffinierten Graphits in einer Gelatinelösung (20 g im Liter).	Am Tage der Herstellung	stabil	7,3	positiv	N. Zug. v. 0,4, keine deutl. Koagulation	—	stabil
		Nach 1 Monat	koaguliert	7,6	negativ	Nach Zugabe d. Säure keinerlei Veränderg.	—	—
5	25 Proz. Suspension eines kleinkristallinen, thermisch raffinierten Graphits in einer Lösung von gereinigter Sulfitablauge, die 35 Proz. Lignin-sulfosäure enthält (5 g im Liter).	Am Tage der Herstellung	stabil	6,7	positiv	N. Zug. v. 0,4 M/L. k. sichtb. Veränderg.	—	stabil
		Nach 1 Monat	stabil	6,3	positiv	N. Zug. v. 0,4 M/L. k. sichtb. Veränderg.	—	stabil
6	25 Proz. Suspension eines kleinkristallinen, thermisch raffinierten Graphits in einer alkalischen Lösung von Sulfitablauge (5 g im Liter).	Am Tage der Herstellung	stabil	12	positiv	keine Koagulation	—	stabil
		Nach 2 Monaten	stabil	8,2	schw. positiv	keine Koagulation	—	stabil
7	25 Proz. Suspension eines kleinkristallinen Graphits in einer Lösung von Gummiarabikum (20 g im Liter).	Am Tage der Herstellung	stabil	7,2	positiv	—	—	—
		Nach 1 Monat	stabil	7,3	positiv	—	—	—
8	25 Proz. Suspension eines kleinkristallinen Graphits in einem undialysierten Eisenoxydsol (10 g im Liter). Das Sol wurde durch Zugabe von NH_3 zu $FeCl_3$ hergestellt.	Am Tage der Herstellung	stabil	2	—	—	—	stabil
		Nach 2 Monaten	stabil	2	—	—	—	stabil
9	Wie 8. Der Elektrolytüberschuß wurde entfernt.	Am Tage der Herstellung	stabil	—	negativ	—	—	stabil
		Nach 2 Monaten	teilweise koaguliert	—	negativ	—	—	teilweise koaguliert

solche Molekülgruppen in ihrem Bestande haben. Rehbinder[38]) und Harkins[39]) machten die Beobachtung, daß auch molekulardisperse oberflächenaktive Stoffe die Haftfähigkeit von suspendierten Teilchen in Benzol verringern können. Eine eindeutige Erklärung für diese Tatsache steht noch aus.

Anorganische Stoffe haben in ihrer Struktur keine Moleküle, welche die Fähigkeit hätten, sich in unpolaren Dispersionsmitteln zu solvatisieren. Von ihnen kann man nur dadurch beständige Suspensionen erhalten, indem man lyophile Kolloide wie Kautschuk, Harze, Metallseifen und dergleichen zusetzt.

Beim Dispergieren von Graphitpulver in Benzol entsteht eine mehr oder minder stark aggregierte Suspension. Bei genügend hoher Graphitkonzentration bildet sich überhaupt keine Suspension, sondern es entsteht eine gitterförmige Struktur, die unter dem Einfluß der Schwere zusammensinkt. Solch ein System hat mit einem festen Körper gewisse Ähnlichkeiten. Es besitzt eine bestimmte Festigkeit und ist fähig, den elektrischen Strom zu leiten. Die Leitfähigkeit des Systems Graphit—Benzol ist eine Folge davon, daß sich die Graphitteilchen untereinander berühren. Die Messung der Leitfähigkeit gibt ein Mittel in die Hand, um die Bildung einer gitterförmigen Struktur bzw. ihre Zerstörung festzustellen. L. W. Ljutin[40]) maß die Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer Graphitsuspension in Abhängigkeit von der Konzentration der festen Phase (Fig. 9).

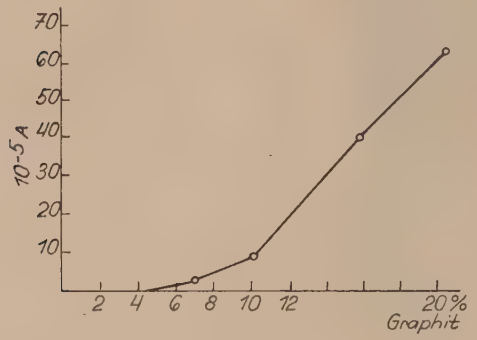


Fig. 9

Bei Konzentrationen unter 4 Proz. ist die gitterförmige Struktur nicht sehr fest und zerfällt rasch. Das System zerfällt in einzelne Elemente, die sich in Form von Flocken absetzen, und bildet einen lockeren Niederschlag. In dem Maße, als die Konzentration des Graphits wächst, steigt auch die Festigkeit der Gitterstruktur und die Berührungsfläche der einzelnen Graphitteilchen untereinander, worauf eben die Erhöhung der Leitfähigkeit hinweist. Die Festigkeit der gitterförmigen Struktur steigt mit der Haftfähigkeit der Teilchen aneinander. Ljutin[40]) maß die Veränderung der Leitfähigkeit des Systems Graphit—Xylol mit einem Gehalt von 5 Proz. Graphit (Fig. 10) in Abhängigkeit von der Konzentration eines Peches, hergestellt aus Naphtharückständen.

[38]) Rehbinder, Chemie der Kolloide, russ. (Verlag GNTI.).

[39]) Harkins, Colloid Symposium Monogr. 6, 17.

[40]) L. W. Ljutin, Physikal.-chem. Prinzipien der Technologie von Graphitsuspensionen (russisch).

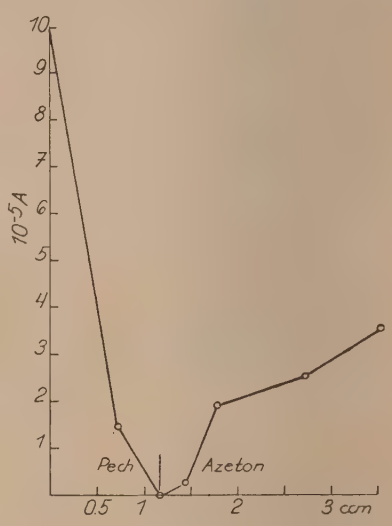
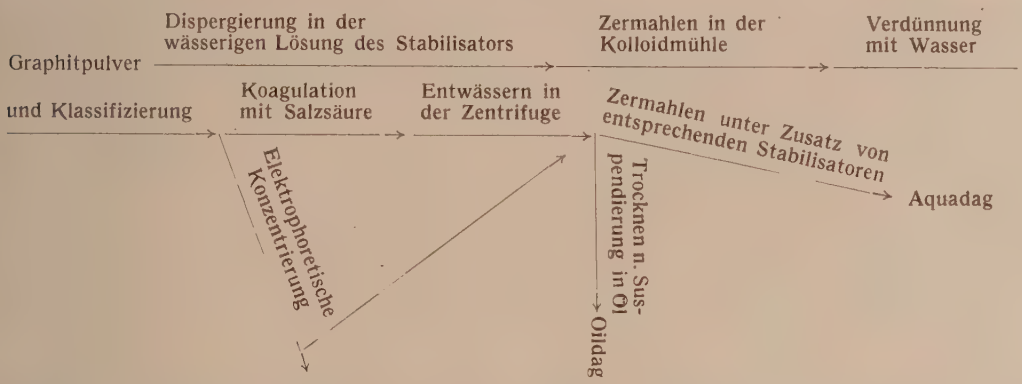


Fig. 10

Vergrößert man die Konzentration des Pechs, so fällt die elektrische Leitfähigkeit, was auf eine weniger starke Berührung der Teilchen untereinander schließen läßt. Bei einer gewissen Konzentration wird der Strom gänzlich unterbrochen, woraus man die Zerstörung der Struktur und Bildung einer Suspension folgern kann. Das Verschwinden der Leitfähigkeit erlaubt noch nicht auf die Bildung einer beständigen Suspension zu schließen, sondern beweist nur die Zerstörung der gitterförmigen Struktur. Eine stabile Suspension bildet sich nur bei weiterem Zusatz des Stabilisators. Bei der Koagulation der stabilisierten Suspension mit Azeton bilden sich am Anfang Flokken und erst von einer bestimmten Azetonkonzentration an bildet sich die gitterförmige Struktur wieder aus und die Suspension beginnt den elektrischen Strom wieder zu leiten. Mißt man anstatt der elektrischen Leitfähigkeit die Viskosität im System Graphit—Xylol, so kann man beobachten, daß bei Zugabe des Stabilisators die Viskosität fällt und bei der Koagulation wieder ansteigt.

V.

Zur Herstellung der Graphitsuspensionen, Aquadag oder Oildag, geht man von künstlichem Graphit aus, weil dieser sich leichter zerkleinern läßt als der natürliche Graphit. Der Graphit wird in einer wässerigen Lösung des Stabilisators, gewöhnlich gereinigte Sulfitablauge, suspendiert und in der Kolloidmühle zerkleinert. Der Stabilisator wird nicht auf einmal zugesetzt, sondern nur in dem Maße, als er durch die Vergrößerung der Oberfläche des Graphits durch Adsorption verbraucht wird. Im ganzen wird ca. 10 Proz. gereinigte Sulfitablauge bezogen auf das Gewicht des Graphits zugegeben. Nachdem der gewünschte Verteilungsgrad erreicht ist, wird die Suspension abgezogen, mit Wasser so weit verdünnt, daß ungefähr eine 5proz. Graphitsuspension entsteht, und in Fässer gefüllt, wo noch eventuell vorhandene Teilchen Gelegenheit haben, sich abzusetzen (Klassifikation). Die so klassifizierte Suspension wird abgezogen und zwecks Konzentration mit Salzsäure



koaguliert. Die koagulierte Suspension wird schließlich in der Zentrifuge vom Wasser weitgehend befreit. Man erhält auf diese Weise einen Graphitkuchen, der noch ca. 40 Proz. Wasser enthält. Je nach dem Zwecke, dem die zu erzeugende Suspension dienen soll, erfolgt die weitere Verarbeitung. Um z. B. Suspensionen zu erzeugen, wie sie zur Herstellung von Wolframdrähten benötigt werden, wird der abzentrifugierte Kuchen in Kugelmühlen unter Zusatz eines Stabilisators, der aus Leim und Eisenoxydsol hergestellt ist, vermahlen. Der Stabilisator wird so hergestellt, daß man durch Hydrolyse von Eisenchlorid ein Eisenoxydsol darstellt, Zucker- und Leimlösung zugibt und stark ammoniakalisch macht. Die Zugabe des Zuckers hat den Zweck, die Fällung des noch vorhandenen $Fe^{\cdots}$ zu verhindern. Auf die eben beschriebene Weise kann man keinen an Eisenoxyd konzentrierten Stabilisator herstellen, will man dies, dann muß man von gereinigten Eisenoxydsolen ausgehen. E. Hoffmann[41]) hat eine Methode zur Herstellung weitgehend chlorfreier Eisenoxydsole angegeben, die auf der reversiblen Koagulation, von durch Heißhydrolyse von $FeCl_3$ hergestellten Eisenoxydsolen mit Azeton beruht. Hat man die Absicht, Graphitsuspensionen in Öl herzustellen, so wird der koagulierte und abzentrifugierte Graphitkuchen getrocknet und schließlich unter Zusatz des entsprechenden Stabilisators mit dem Öl vermahlen. Um die Koagulation mit Salzsäure nach der Klassifikation zu umgehen, hat der Verfasser[42]) zur Konzentrierung der Graphitsuspensionen eine elektrophoretische Methode vorgeschlagen. Der Energieverbrauch bei der elektrophoretischen Konzentrierung von Graphitsuspensionen ist bedeutend höher als der Energieverbrauch bei der Konzentrierung von Kaolinsuspensionen, da man von bedeutend niedrigeren Konzentrationen ausgeht. Es ist auch leicht einzusehen, daß eine Abscheidung des Graphits aus seinen Suspensionen z. B. bis zu einigen Zehntel Prozent hinunter viel zu viel Stromenergie verbrauchen würde, um wirtschaftlich zu sein. Der Energieverbrauch mit fallender Konzentration ist leicht zu berechnen. Bei konstanter Stromstärke ist die in der Zeit dt abgeschiedene Menge Graphit proportional der jeweils in der Suspension herrschenden Konzentration. Es gilt daher die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{i}{n}(c-x),$$

wobei „i" Stromstärke, „n" Konstante, „x" die abgeschiedene Menge, „c" die Anfangskonzentration bedeutet. Die Auflösung der Gleichung ergibt:

$$t = \frac{n}{i} \ln \frac{c}{c-x}.$$

Die Anwendung ist aus Tabelle VI zu ersehen. In der Tabelle VI steht unter Proz. die Konzentration, bis zu welcher Graphit entzogen wird (Ausgangskonzentration 5 Proz.), unter „t" steht die Zeit, die man dazu braucht ($n = i$) gesetzt), in der letzten Reihe steht das Verhältnis Zeit der entsprechenden Horizontalreihe/Zeit der ersten Horizontalreihe. Entzieht man bis zu 4 Proz. Graphit, so braucht man 0,22 Einheiten und sagen wir a Kilowattstunden Energie, wobei man 1 Tonne Graphit gewinnen möge. Geht man mit der Entziehung des Graphits weiter, sagen

Tabelle VI.

Proz.	t	
4	0,22	
3	0,50	2,1
2	0,91	4,1
1	1,61	7,3
0,5	2,15	9,8
0,25	2,71	12,3
0,1	3,91	18

wir bis zu 2 Proz., so muß man 4,1 mal so lange Strom durch die Maschine schicken. Der durchschnittliche Energieverbrauch pro Tonne beträgt schon $4 \cdot {}^1/_3$ Kilowattstunden. Bei Entzug bis zu ${}^1/_2$ Proz. beträgt der durchschnittliche Energieverbrauch pro Tonne bereits das Doppelte. Aber nicht nur der Energieverbrauch pro Tonne erhöht sich, sondern auch die Zeit, die zur Entziehung pro Tonne gebraucht wird. Der Vorgang der Abscheidung kann sich daher nur so gestalten, daß man bis zu ungefähr 2 Proz. Graphit entzieht und die unaufgearbeitete Suspension in den Aufarbeitungsprozeß wieder zurückführt. Hier stellt sich jedoch noch eine Schwierigkeit ein, die, bevor eine technische Anwendung der kataphoretischen Erscheinungen möglich ist, beseitigt werden muß. Das dem Graphit zugesetzte Schutzkolloid ist in der Regel durch Fremdelektrolyte verunreinigt. Bei wiederholter Rückführung und fortgesetzt neuem Zusatz an Stabilisator wird die Leitfähigkeit der Suspension immer mehr steigen, was eine Verschlechterung der Energieausbeute hervorruft. Man muß daher mit

[41]) E. Hoffmann, Kolloid-Z. **73**, 360 (1935).
[42]) E. Hoffmann, Kolloid-Z. **78**, 105 (1937).

einem möglichst reinen Stabilisator arbeiten. Die zur Konzentrierung der Graphitsuspension verwendete Maschine unterscheidet sich ein wenig von der Elektroosmose A. G. zur Entwässerung von Kaolinsuspensionen ausgearbeiteten Type. Die Suspension wird nicht direkt an der Anode abgeschieden, was Koagulation hervorrufen würde, sondern an einem die Anode umgebenden Tonzylinder. Oben ist noch einmal schematisch der Werdegang von Aquadag und Oildag wiedergegeben.

Oildag steht als Schmiermittel in Verwendung, Aquadag wird, wie bereits erwähnt, bei der Herstellung von Wolframdrähten für Glühlampen verwendet. Es wird auch dem Kesselspeisewasser in Lokomotivkesseln zur Verhütung des Anlegens von Kesselstein zugesetzt.

Sonstige in das behandelte Gebiet fallende Literatur, zusammengestellt nach dem Chem. Zbl. ab 1920. P. P. Budnikow u. M. J. Nekritsch, Zusammenfassende kritische Betrachtungen der Literatur bzw. der Gleichungen für die Vermahlungsarbeit, J. angew. Chem., russ., **3**, 191—205. H. M. Andreasen, Über die Mahlkapazität von Kugelmühlen, Trans. ceram. Soc. **29**, 239—250. R. Twells, Kugelmühlenfutter, J. Amer. ceram. Soc. **13**. W. H. Carey und C. H. Basanquet, Über den Vorgang der Zerkleinerung fester Stoffe, J. Soc. Glass Technol. **17**, 385. S. P. Scholz, Die Entwicklung der Kolloidmühlen, Chem. Age **14**, 99—101. R. Serra, Mechanische Herstellung von kollioden Suspensionen und Emulsionen. Darstellung des Prinzips der verschiedenen Bauweisen von Kolloidmühlen, Quim. e Ind. **4**, 331—34. H. Löber, Ein besonders einfaches Verfahren der Schlämmanalyse, Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. B **1932**. C. G. Summer, Eine verbesserte Sedimentationsmethode mit automatischer Registrierung für die Bestimmung von Teilchengrößen, Trans. Faraday Soc. **28**, 20—27. E. Strohbach, Raffinierung kolloider Lösungen von Graphit in organischen Lösungsmitteln, DRP. 556707, Kl. 12i von 1932. B. H. Porter, Anwendung des kolloiden Graphits bei Untersuchungen, Rev. sci. Instruments **7**, 101 bis 106 (1936). J. Martel, Kolloider Graphit, zusammenfassender Bericht über Eigenschaften und Verwendung, Document. Sci. **4**, 313—316. E. de Haen, Herstellung von kolloidlöslichem Trockengraphit, dadurch gekennzeichnet, daß die Kolloidisierung des Graphits bei Gegenwart von Sulfitablauge vorgenommen wird und das so erhaltene Sol zur Trockne gebracht wird. DRP. 411283, Kl. c vom Jahre 1925. R. M. Chapin, Ausflockung von Kohleschwarz durch Saponin, Akazia, Gelatine und Kasein, Ind. Engng. Chem. **19**, 1275—77. E. Hatschek, Verfahren zur Herstellung kolloider Suspensionen mit Na-Seife als Schutzkolloid. Engl. P. 366128 von 1932.

Referate.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

v. Pazsiczky, G., **Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von Glasfäden.** (Glastechn. Ber. **14**, 206, 1936.)

Sprach man früher vom „Spinnen" des Glases, so war dieser Ausdruck falsch. Denn Spinnen bedeutet Vereinigung mehrerer Fäden. Das Glas wird aber zu dünnen Fäden ausgezogen. [Danach sollten auch Ausdrücke vermieden werden wie „Spinnbarkeit von Flüssigkeiten".]

Die schon vor 30 Jahren versuchte Herstellung von Glasfäden durch Schleudern von einer Scheibe aus ist jetzt gelungen. Dabei ist darauf zu achten, daß die Fäden möglichst lang und gleichmäßig dick ausfallen. Tröpfchen und Kügelchen, wenn auch von winziger Größe, sollen vermieden werden. Es entsteht hierbei Glaswatte, d. h. die Fäden sind ineinander verfangen. — Daneben ist noch ein Blas- und ein kontinuierliches Ziehverfahren ausgearbeitet worden.

1904 begann man mit der Verwendung der Glasfäden als Wärmeschutzmittel. Die Schutzwirkung erreicht mit zunehmendem Raumgewicht einen Höchstwert, um dann wieder zu fallen. Der Höchstwert liegt bei um so höherem Raumgewicht, je höher die Temperatur des zu schützenden Gegenstandes ist.

Da auch die Schallschutzwirkung groß ist, schuf man Doppelfensterscheiben mit einer Zwischenlage von Glasfäden-Schleierschichten. Dadurch wird zugleich eine fast schattenfreie Beleuchtung des Raumes herbeigeführt. Der Lichtverlust ist viel geringer als bei Opalglas.

Ferner Verwendung zur Herstellung von Platten für Akkumulatoren, für Filtermaterial, säurefeste Polierpinsel. Da der Weg zu immer feineren Fäden geht, besteht die Hoffnung, sie zu einem einwandfrei verwebbaren Faden verspinnen zu können. R. E. Lg.

Quarrell, A. G., **Strukturänderung beim Wachstum von Metallschichten.** (Proc. physic. Soc. **49**, 279, 1937.)

Die Elektronenbeugungen an den (nach verschiedenen Verfahren erhaltenen) sehr dünnen Metallschichten von Co, Ag und anderen Metallen, die im kompakten Zustand ein kubisch flächenzentriertes Gitter haben, lassen erkennen, daß die erste Atomschicht sich in hexagonal dichtester Packung ausbildet. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Lottermoser, A., **Sehr feine Holzfasern als kolloide Elektrolyten** (experimentell bearbeitet von Th. Wilhelmi). (Trans. Faraday Soc. **31**, 411, 1935.)

Bei der Holzschleiferei entstehen Holzfasern der verschiedensten Größe, die feinsten bleiben im Wasser suspendiert und bilden den sogenannten Kittstoff, da sie zu einer hornartigen Masse eintrocknen, die imstande ist, die gröberen Fasern miteinander zu verkitten. Mit einer Suspension der feinsten Faseranteile, die durch langes Stehen der Suspension von den gröberen getrennt worden waren, wurden Versuche zur Ermittelung einiger kolloidchemischer Eigenschaften dieser Suspension gemacht. Die Ladung der Teilchen, die im Ultramikroskop

durch ihr Funkeln deutlich als feinste Fäserchen zu erkennen sind und ihre Änderung durch Elektrolytwirkung wurden nach einer mikroskopischen Messungsmethode untersucht. Dabei wurde die Einwirkung der negativen Wandladung gegenüber dem Wasser nach der Formel von Smoluchowski's berücksichtigt. Die Ladung der Fasern ist an und für sich negativ, durch Zusatz von Salzen mit einwertigen Kationen wird diese Ladung steigend erhöht. Salze mit zweiwertigem Kation erhöhen erst die negative Ladung sehr wenig, dann erniedrigen sie dieselbe. Salze mit dreiwertigem Kation laden bereits bei sehr kleiner Konzentration nach positiv um bis zu einem Maximum, dann fällt die positive Ladung mehr oder weniger ab. Ähnlich verhalten sich auch Salze mit vierwertigem Kation. Mehrwertige Anionen der Salze (z. B. SO_4^{--}) erhöhen die Wirkung der einwertigen Kationen ein wenig, vermindern aber die entladende bzw. umladende Wirkung zwei-, drei- und vierwertiger Kationen. Natronlauge erhöht die negative Ladung sehr stark. Fällungsreihen wurden nicht nur an Kittstoffsuspensionen, sondern auch an Suspensionen von Zellulose und Lignin ausgeführt, Salze mit ein-, zwei- und dreiwertigem Kation geben normale Fällungsreihen, während Salze mit vierwertigem Kation unregelmäßige Reihen verursachen. Dabei spielen die Anionen keine sichtbare Rolle.

Lottermoser (Autorreferat).

Gottschalk, V. H., und H. W. St. Clair, **Die Anwendung der Schall- und Ultraschallschwingungen in der Metallurgie.** (Min. and Metallurg. **18**, 244, 1937.)

Schallwellen, die hier nach dem Magnetostriktionsverfahren in einem Ni-Rohr erzeugt werden, bewirken die Flockung eines NH_4Cl-Nebels. R. E. Lg.

Banerjee, T., **Über die photochemische Oxydation organischer Stoffe durch Wasserstoffsuperoxyd im sauren Medium mit anorganischen Solen als Photosensibilisatoren.** (J. Indian Chem. Soc. **14**, 59, 1937.)

Glukose wird auch bei Belichtung im sauren Medium nicht durch H_2O_2 oxydiert. Die Oxydation bleibt auch aus, wenn eine Mischung von Glukose, H_2O_2, HCl und Natriumwolframat im Dunkeln gehalten wird. Bei Belichtung dieser Mischung wirkt das gebildete Wolframsäure-Sol als Photosensibilisator.

Von den anderen, in dieser Weise wirkenden Solen sei das Chromhydroxyd-Sol erwähnt. Es wurde hergestellt durch Eintrag von so viel pulverförmigem Ammoniumkarbonat in eine kochende Lösung von Chromchlorid, bis eine kleine Menge Chromhydroxyd entstanden war. Letzteres wurde durch wenige Tropfen Chromchlorid unter starkem Schütteln peptisiert. Liegt die Azidität nicht unter p_H 5,2, so bildet sich bei der bei 80° erfolgenden Dialyse ein grünes Chromhydroxyd-Sol.

Ist die Konzentration des H_2O_2 nicht größer als die des Cr-Sols, so erfolgt keine Photolyse, da diese Menge H_2O_2 mit dem Cr-Sol eine durch Dialyse nicht aufspaltbare Adsorptionsverbindung eingeht. Erst bei Überschuß von H_2O_2 und Belichtung tritt Oxydation der Glukose ein. R. E. Lg.

Fisher, C. H., und A. Eisner, **Primäre Kohleverflüssigung durch Hydrierung. Chemische Natur und Wirkungsgrad des Dispersionsmittels.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 939, 1937.)

Die Versuche werden mit Pittsburger Kohlenstaub bei 400° und 67 Atm. ausgeführt. Tetrahydronaphthalin ist in Bestätigung früherer Arbeiten als Dispersionsmittel günstig, Methylnaphthalin und Diphenyl sind annähernd gleichwertig. Zusatz polarer Stoffe wie Amine oder Phenol wirkt günstig. Gebildet wird hauptsächlich Pech mit gegenüber dem Ausgangsmaterial erhöhtem C- und H-Gehalt, erniedrigtem S- und O-Gehalt und etwa gleichem N-Gehalt.

Pr.

Schmitz, A., **Die Trübungsänderungen verdünnter Eiweißlösungen durch Neutralsalze.** (Biochem. Z. **294**, 231, 1937.)

Eine aus Pferdeplasma gewonnene Fibrinogenlösung mit einem Gehalt von 6 mg-Proz. wird bei gleichbleibendem Volumen mit steigenden Mengen Ammonsulfat oder eines anderen Neutralsalzes versetzt und die entstehende Trübung mit dem Zeiss'schen Stufenphotometer gemessen. Bei graphischer Darstellung dieser Messungen, bei der als Abszisse die Molarität der Salzlösungen und als Ordinate die Trübungswerte aufgetragen werden, entstehen Kurven mit zwei charakteristischen Wendepunkten. Der erste derselben liegt im Aussalzungsbereich und ist durch eine bei höherer Salzkonzentration verstärkte Trübungszunahme bedingt. Nach Erreichen des Aussalzungsmaximums verläuft die Kurve jedoch nicht parallel zur Abszisse, sondern es stellt sich ein zweiter Wendepunkt ein, demzufolge die Kurve nach Überschreiten der Salzkonzentration, die keine weitere Aussalzung mehr bewirkt, wieder zur Abszisse abfällt. Die Erscheinung kann nicht mit Hilfe des Rayleigh'schen Gesetzes der Tyndallintensität erklärt werden.

Wie nun die Untersuchungen über die Aussalzungen durch verschiedene, stets auf gleiche Eiweißkonzentration einwirkende Neutralsalze ergeben, ordnen sich die Trübungskurven nach der Hofmeister'schen Reihe an. Es treten also bei Na-Zitrat und Na-Sulfat Trübungen bei der niedrigsten Molkonzentration auf, anschließend folgen Ammonium- und Magnesiumsulfat und in weiterem Abstand Natriumchlorid und schließlich Natriumnitrit. Bis auf Natriumsulfat erreichen alle Kurven deutliche Maxima, die im allgemeinen in gleicher Höhe liegen. Auffallenderweise überragt jedoch die Ammonsulfatkurve diese Maxima fast um das Doppelte. Der S-förmige Anstieg der Kurven spricht für eine Änderung des Brechungskoeffizienten der dispersen Phase während der Aussalzung. Der Abfall zeigt beim Logarithmieren Geradlinigkeit, so daß für diesen Teil der Kurve die Bezeichnung $J = k \cdot \left(\frac{1}{m}\right)^n$ aufgestellt werden kann. J bedeutet hierbei die Trübung, m die Molarität der Salzlösung und k sowie n sind zwei vom Salz abhängige Konstanten, von denen k die Stellung des Salzes in der Hofmeister'schen Reihe kennzeichnet. Für die Konstante n konnten folgende Werte berechnet werden: Magnesiumsulfat 2,17, Ammoniumsulfat 2,04, Natriumzitrat 1,51, Natriumchlorid 1,00 und Natriumnitrit 0,91. Sch.

Badenhuizen jr., N. P., **Untersuchungen über die sogen. Blöckchenstruktur der Stärkekörner.** (Protoplasma **29**, 246, 1938.)

Die Beobachtungen und Versuche zeigen, daß die von E. A. Hanson und I. R. Katz (siehe Kolloid-Z. **72**, 121, 1935) beschriebenen Blöckchen nicht im Stärkekorn präformiert, sondern infolge Quellung desselben entstehende Spaltprodukte aus homogenem Stoff aufgebauter, widerstehender Schichten sind.

—r.

Mc Bain, J. W., und D. A. Scott, **Mizellare Struktur in ihrer Beziehung zur Zellulose.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 470, 1936.)

Im Gegensatz zu Staudinger werden die Zellulosederivate aufgefaßt als Assoziationsmoleküle, ähnlich den Seifen. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Wislicenus, H., **Porenviskosimetrie des übermolekularen Aufbaues in Lösungen.** (J. prakt. Chem., N. F. **147**, 124, 1936.)

Fortsetzung der Arbeit Kolloid-Z. **64**, 93, 1933. — Da Kapillarviskosimeter apparative Komplikationen besitzen, die bei Viskositätsmessungen in konzentrierten Zuckerlösungen und in kolloiden Lösungen stören können, wird hierfür das Porenviskosimeter verwendet. Als Düse werden Platinscheiben mit genauen Bohrungen zwischen 0,1 und 0,5 mm ⌀ von der Firma Heraeus empfohlen. Angabe von Daten für Zucker und Amylose. Pr.

Haslam, G. S., und C. A. Klaman, **Der T 50-Test in seiner Anwendung auf ZnO-(Kautschuk-) Mischungen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed., **9**, 552, 1937.)

Der T 50-Test von Gibbons, Gerke und Tingey (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed., **5**, 279, 1933) besteht darin, daß ein um 500 Proz. gedehnter Kautschukstreifen eingefroren und dann diejenige Temperatur im Verlauf des Auftauens bestimmt wird, bei der der Kautschuk sich auf 50 Proz. seiner ursprünglichen Länge zusammengezogen hat. — Dieser Test wird nunmehr auf ZnO-haltige Kautschukmischungen angewandt. Der Einfluß von Teilchengröße und Reinheitsgrad des ZnO wird verfolgt. Neue Darstellungsverfahren für die Testergebnisse werden ausführlich mitgeteilt. Pr.

Lessig, E. T., **Das Goodrich-Flexometer.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed., **9**, 582, 1937.)

Mit diesem Instrument läßt sich in Kautschukmischungen bei verschiedenen Temperaturen die Hysterese messen, indem man zugleich die Wärmeentwicklung und die Ermüdungserscheinungen verfolgt, während eine bestimmte Kompression durch eine schwere Last von einer hochfrequenten zyklischen Kompression definierter Amplitude überlagert wird. Das sehr träge Übertragungssystem spricht auf die Hochfrequenzvibrationen nicht an, es zeigt vielmehr nur die langsamen Veränderungen dauernder Art im Versuchsstück sowie dessen Strukturveränderung. Änderungen der Vulkanisationsdauer, der Last, der Pigmentzusätze, der Anisotropie der Mischung drücken sich in der Art der Wärmeentwicklung während der Biegungsvorgänge im Flexometer aus. Das Weich- bzw. Hartwerden während der Beanspruchung kann man beobachten. Pr.

Kröger, C., **Die neuere Entwickelung unserer Kenntnisse vom Schwefelsäure-Kontaktprozeß.** (Chemiker-Ztg. **61**, 853, 888, 1937.)

Nach Besprechung der grundlegenden Gleichgewichtsverhältnisse werden die einzelnen Katalysatoren behandelt, die für den Kontaktprozeß in Frage kommen. Bei den Mehrstoff-Katalysatoren kommt es an auf die Fähigkeit der Einzeloxyde, Verbindungen oder Mischkristalle zu bilden. Die Beständigkeit des sich dann bildenden Sulfates muß geringer sein als bei den einzelnen Oxyden. Die Reoxydation der reduzierten Oxyde muß leicht erfolgen. — Alkalioxyde können als aktivierend wirkende Zusätze wertvoll sein. — Gewisse Oxydgemische sind praktisch immun gegen Vergiftung durch Arsenik, so z. B. Alkali-Bariumvanadat—Kieselsäure oder noch besser reines Kalzium- oder Bariumvanadat. Pr.

Smekal, A., **Über den Wirkungsgrad mechanischer Zerkleinerungsverfahren.** (Chem. Fabrik **10**, 503, 1937.)

Die Wirkungsgrade von Zerkleinerungsmaschinen sind sehr gering, oft $< 0{,}1$ Proz.; in den günstigsten Fällen bei spaltbarem Gut 0,5 bis 1 Proz. Mit fortschreitender Feinung wird das Mahlgut selbst zur größten Verlustquelle an aufgewandter Arbeit wegen der gegenseitigen Reibung und der Verformbarkeit der Mahlgutkörner. Pr.

Schmidt, L. D., J. L. Elder und J. D. Davis, **Die Oxydation von Kohle bei (üblicher) Lagerungstemperatur. Einfluß auf die Karbonisierungseigenschaften.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1346, 1937.)

Pittsburgher Steinkohle wird bei 30° 4 Monate lang einer Oxydation durch Sauerstoff ausgesetzt und dann in 2 kg-Proben verkokt. Mit zunehmender Einwirkungsdauer des Sauerstoffs steigt die Festigkeit des Koks, vermindert sich die Teerausbeute, steigt die CO_2-Entwickelung und ändern sich die plastischen Eigenschaften im Sinne einer vergrößerten Koksfestigkeit. Diese Änderungen zeigen sich ohne weiter eingreifende Folgen der Oxydation, die gekennzeichnet wurden durch Agglutinationswert, analytische Ergebnisse und Heizwert. Pr.

Prausnitz, P. H., **Neue Methode zur Ausfällung von Metallsulfiden durch H_2S.** (Angew. Chem. **51**, 77, 1938.)

Ein feinporiger Glasfiltertiegel sitzt dicht auf einer Filtervorrichtung auf. Oben trägt er ein Verlängerungsstück mit doppelt durchbohrtem Stopfen, in den ein Tropftrichter mit der zu fällenden Metallsalzlösung und ein Hahnrohr eingesetzt sind. Ist das Filter mit Metallsalzlösung überschichtet, so wird H_2S von unten nach oben hochgesaugt und perlt in feinen Blasen durch die Lösung, wobei sich von selbst Bedingungen ergeben, daß der sulfidische Niederschlag sofort in gut filtrierbarer Form ausfällt, aber nie ein Sol bildet. Man steuert dann um und filtriert von oben nach unten durch denselben Filtertiegel. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird der Tiegel gewogen. Autorreferat.

VI. Biochemie und Medizin.

Scheuring, H., **Untersuchungen über den Mechanismus der Thrombinaktivierung durch Chloroform im Plasma und Serum. I. Mitteilung: Die Wirkungen des Chloroforms auf Oxalatplasma.** (Biochem. Z, **291**, 385, 1937.)

Durch Chloroform werden die Gerinnungsfaktoren des Oxalatplasmas je nach der Dauer und der Art der Einwirkung des Chloroforms in verschiedener Weise beeinflußt. Die Einwirkung auf Fibrinogen kann derart verlaufen, daß eine Ausfällung desselben erfolgt. Das ausgefällte Fibrinogen ist nicht geschädigt und kann in isoliertem Zustand nach Lösen in physio-

logischer NaCl-Lösung durch Ca- oder Thrombinzusatz zur Gerinnung gebracht werden. Wird das dem Plasma zugefügte Chloroform durch Verdampfen größtenteils wieder entfernt, so findet eine Rücklösung in das Plasma statt. Es wird angenommen, daß die Fibrinogenfällung als Folge einer durch im Plasma gelöstes Chloroform verursachten Dehydratation zustande kommt. Bei lang dauernder Chloroformeinwirkung, besonders bei Anwendung großer Mengen, kommt es zu einer stufenweisen Schädigung des Fibrinogens, wodurch dessen Gerinnbarkeit zunächst vermindert und schließlich vernichtet wird. Hierbei ist ein Stadium zu beobachten, in dem das Plasma auf Thrombinzusatz nicht mehr gerinnt, während es durch Kalziumzusatz noch zur Gerinnung gebracht werden kann. Schließlich wird das Plasma dann auch gegenüber Kalziumionen ungerinnbar. Hieraus geht hervor, daß das vorhandene Thrombin durch ausgefälltes Fibrinogen, mit dem es verbunden ist, mitgerissen wird. Neu hinzutretendes Thrombin kann nun nicht mehr von Fibrinogen gebunden werden, da das vorhandene Chloroform die Bindung verhindert. Bei längerer Einwirkung wird eine vorhandene Fibrinogen-Thrombinbindung gelöst, so daß Thrombin frei wird. In diesem Zustand ist zwar die Menge des aktiven Thrombins vermehrt, die Gerinnungsfähigkeit des Fibrinogens dagegen, wahrscheinlich durch Schädigungen der Lipoidhülle seiner Mizellen, gehemmt.
Sch.

Scheuring, H., **Untersuchungen über den Mechanismus der Thrombinaktivierung durch Chloroform im Plasma und Serum. II. Mitteilung: Die Wirkungen des Chloroforms auf Serum.** (Biochem. Z. **292**, 1, 1937.)

Auch im Serum findet wie im Oxalatplasma unter dem Einfluß von Chloroform eine Thrombinaktivierung statt, die von der Art der Chloroformierung abhängt. Nur das im Serum gelöste Chloroform verursacht eine Vermehrung des Thrombins, während emulgiertes Chloroform die Gerinnung unmittelbar hemmt. Es ist also auch im Serum ein Körper vorhanden, der sich ähnlich wie Fibrinogen verhält, Thrombin adsorbiert und es unter der Einwirkung von Chloroform freigibt. Dieser Stoff wirkt als Antithrombin, denn er vermag Thrombin durch Bindung zu neutralisieren. Der Unterschied zwischen Antithrombin und Fibrinogen hat eine physikalisch-chemische Ursache und beruht auf der mangelnden Gerinnungsfähigkeit des Antithrombins. Da der Quellungszustand des Fibrinogens leichter beeinflußbar ist als der des Antithrombins, wird das letztere weit schwerer durch Chloroform gefällt als Fibrinogen. Hieraus ergeben sich Unterschiede in der Geschwindigkeit der Thrombinaktivierung, die beim Plasma größer ist als beim Serum. Ferner ist die Thrombinmenge im Plasma an sich größer als im Serum. Nach den angestellten Versuchen ist das Thrombogen im Serum an das Antithrombin adsorbiert, an dessen Oberfläche sich nach Zusatz von Thrombokinase der Prozeß der Thrombinbildung abspielt. Bei Gegenwart von Chloroform wird die Thrombinbildung nach Thrombokinasezusatz infolge Aufhebung der Adsorptionskatalyse verzögert. Auch bei roten Blutkörperchen hebt Chloroform die Thrombokinaseadsorption weitgehend auf, da deren Lipoidhülle durch Chloroform geschädigt wird. Es besteht also eine Parallelität zwischen der Einwirkungsart von Chloroform auf Erythrozyten und auf Fibrinogen bzw. Antithrombin. Wahrscheinlich stellen die beiden letzteren Stoffe mizellare Gebilde mit Lipoidhüllen dar.
Sch.

Jesserer, H., und F. Lieben, **Studien zur Biuretreaktion. IV. Mitteilung: Eiweißverbindungen des Kupfers, Nickels und Kobalts.** (Biochem. Z. **292**, 403, 1937.). Vgl. I. bis III. Mitteilung, Biochem. Z. **285**, 36; **287**, 84 (1936).

Zur Bereitung von Metall-Alkali-Eiweißverbindungen werden die verschiedenen Proteine oder Proteinderivate in H_2O aufgeschwemmt, durch Zusatz von 30proz. NaOH in Lösung gebracht, mit der gleichen Gramm-Menge von kristallisiertem $CuSO_4$, $NiSO_4$ oder $CoSO_4$ und mit soviel H_2O versetzt, daß die Laugenkonzentration 0,3 Proz. entspricht. Die Ansätze enthielten ausgefallene Metallhydroxyde, die je nach dem verwandten Metall sowie dem verwandten Protein mehr oder weniger schnell in Lösung gehen. Durchleiten von Luft begünstigt den Lösungsvorgang. Man erhält auf diese Weise nach dem Filtrieren von ungelöstem Metallhydroxyd klare Lösungen komplexer Metallalkaliverbindungen mit Kasein, Zein, Edestin, Fibrin, Gelatine, die bei Cu-Zusatz violett (Biuretreaktion), bei Ni goldgelb und bei Co rotbraun gefärbt sind. Sämtliche Metalleiweißverbindungen vermögen Zellulose, wenn auch in verschieden hohem Maße, zu lösen. Die Cu- und Ni-Eiweißverbindungen werden durch Säurezusatz augenblicklich unter Auftreten von freien Metallionen zerlegt, während die Co-Verbindungen erst bei längerem Kochen mit Säure zerfallen. Bei der Dialyse wird die violette alkalische Cu-Eiweißlösung in eine blaue neutrale Lösung von gleichem Cu-Gehalt verwandelt; die Kobalteiweißlösung verändert durch Dialyse ihre Farbe nicht. Dagegen wird die goldgelbe Ni-Eiweißlösung durch Dialyse unter Abscheidung von $Ni(OH)_2$ irreversibel zerstört.

Die in den Komplexverbindungen gebundenen Metallmengen sind für jeden Eiweißkörper charakteristisch. Bei Kasein, Zein und Edestin werden einfache ganzzahlige Verhältnisse der drei Metalle gefunden (Cu : Ni : Co = 6 : 3 : 2). Diese einfache Beziehung fehlt aber bei Fibroin und Gelatine und ebenso bei verschiedenen Peptonarten, bei den letzteren auch dann, wenn sie zuvor durch Dialyse gereinigt sind. Verfolgt man die Bindungsverhältnisse für die verschiedenen Metalle im Verlaufe einer Verdauung, z. B. bei Gelatine durch Pepsin, so beobachtet man mit fortschreitender Molekülverkleinerung eine Zunahme des Metallbindungsvermögens und gleichzeitig eine Änderung der ursprünglichen Bindungsverhältnisse.

Eine alkalische Gelatinelösung bildet sowohl mit 2- und 3-wertigem Co-Hydroxyd dieselbe Co-Eiweißverbindung, jedoch dauert der Bindungsvorgang bei 2-wertigem Co wesentlich länger als bei 3-wertigem. Hieraus kann geschlossen werden, daß das Co in der Eiweißkomplexverbindung 3-wertig ist. Ferner kann aus dem vielfach gefundenen Verhältnis Ni : Co = 3 : 2 geschlossen werden, daß das Ni in der 2-wertigen Form vorliegt.

Da das Eintreten von Methylgruppen an den Stickstoff durch die Anwesenheit der drei Metalle in einem gleichen Ausmaß zerstört wird, ist es wahrscheinlich, daß die Metalle in der Hauptsache an die N-Atome der Peptidbindungen gebunden sind. Allerdings ist die vorherige Anwesenheit von Methylgruppen für die Aufnahme von Cu und Co bedeutungslos, während nur das Eintreten von Ni gestört wird.
Sch.

Meissner, I., und E. Wöhlisch, **Untersuchungen über die Einwirkung hydrotroper Substanzen auf**

das Fibrinogen und die Blutgerinnung. (Biochem. Z. **293**, 132, 1937.)

Die für die Versuche verwandte Fibrinogenlösung wird nach dem Verfahren von Bordet (C. R. Soc. Biol. Paris **83**, 576, 1920) aus Pferdeplasma nach Entfernung des Prothrombins durch Ausschütteln mit tertiärem Kalziumphosphat, Ausfällen mit NaCl durch Halbsättigung und anschließender Dialyse gegen 0,9proz. NaCl-Lösung hergestellt. Wie nun Untersuchungen mit dem Zeiss'schen Stufenphotometer ergeben, wird durch Zusatz von Harnstoff, Natriumhippurat, Natriumbenzoat die Trübung von Fibrinogenlösungen mit steigenden Konzentrationen der hydrotropen Substanzen immer mehr zum Verschwinden gebracht, bis schließlich bei sehr hohen Konzentrationen wasserklare Lösungen erhalten werden. Natriumsalizylat verhält sich insofern abweichend, als es in kleinen Konzentrationen eine Zunahme, in größeren eine Abnahme der Trübung des Fibrinogens hervorruft. Es zeigt sich, daß der Einfluß der Hydrotropika auf Fibrinogen in vielen Fällen reversibel ist. Eine mit 30 Proz. Harnstoff versetzte Fibrinogenlösung besitzt nach z. B. monatelangem Aufbewahren im Eisschrank und anschließender Dialyse gegen 0,9 Proz. NaCl-Lösung noch ein sehr gutes Gerinnungsvermögen.

Durch die hydrotropen Substanzen wird die Fällung des Fibrinogens durch Alkohol, Tannin, Kochsalz, Essigsäure und Wärme erschwert. Es wird aber durch die Einwirkung von Alkohol, Tannin und Wärme nicht die Denaturierung des Proteins verhindert, sondern nur die Ausflockung des gebildeten Denaturierungsproduktes. Dies geht daraus hervor, daß mit Tannin und Alkohol versetzte und infolge Gegenwart hydrotroper Substanzen nicht ausgeflockte Fibrinogenlösungen bei einer Dialyse gegen die wässerige Lösung des verwandten Hydrotropikums klar bleiben, daß aber nach Entfernung des Fällungsmittels bei einer darauffolgenden Dialyse gegen NaCl-Lösung die Denaturierungsprodukte ausfallen. In entsprechender Weise läßt sich zeigen, daß auch die bei 54—56° liegende Denaturierungstemperatur des Fibrinogens durch die hydrotropen Substanzen nicht verändert wird. Ein Beispiel für einen irreversiblen Einfluß der Hydrotropika ist das durch ausreichende NaCl-Mengen in Gegenwart von Harnstoff oder Natriumhippurat gebildete Ausfällungsprodukt, das auch nach längerem Stehen mit NaCl-Lösung nicht mehr in Lösung geht.

Fibrinogen ist auch ohne Salzgegenwart in Anwesenheit größerer Harnstoffmengen vollkommen löslich. Dagegen kann Fibrin mit diesem Hydrotropikum nicht in Lösung gebracht werden. Auch ist eine Gerinnung des Fibrinogens durch Thrombin bei Anwesenheit von Harnstoff nicht mehr möglich.

Der proteolytische Abbau des Fibrinogens durch Pepsin oder Trypsin wird durch Harnstoff nur verzögert, aber nicht verhindert. Wohl aber kann die Proteolyse des Fibrinogens durch Trypsin bei Anwesenheit von Hippurat verhindert werden. Sch.

Breusch, F. L., **Fettresorption und Dialyse von Fettsäuren.** (Biochem. Z. **293**, 280, 1937.)

Zur Feststellung der Dialysierbarkeit von Fettsäuren durch Pergamenthülsen (Schleicher & Schüll 579) werden die alkalisch gemachten Dialysate in dem von Breusch (Z. physiol. Chem. **227**, 242, 1934) angegebenen Hochvakuumsublimationsgefäß eingedampft und die durch Ansäuern freigelegten Fettsäuren durch Vakuumsublimation isoliert und gewogen. Es wird gefunden, daß 1proz. Natriumseifen reinster gesättigter Fettsäuren mit mehr als 16 C-Atomen nicht durch Pergament dialysieren. Dagegen sind gesättigte Fettsäuren mit weniger als 16 C-Atomen, wie Myristin-Laurin- und Caprinsäure mit dem Abnehmen der Molekülgröße in steigendem Maße diffusibel. Durch Zusatz von 1 Proz. Natriumglykocholat werden die Seifenlösungen klarer. Entgegen den Angaben von Verzár und Kuthy (Biochem. Z. **230**, 451, 1931) findet jedoch in Gegenwart gallensaurer Salze keine Dialyse der gesättigten Fettsäuren von der Palmitinsäure an aufwärts statt, während bei den Fettsäuren mit geringerem Molekulargewicht die Diffusion sogar herabgesetzt wird. Dieselben Diffusionseigenschaften wie die Natriumsalze zeigen auch die freien Fettsäuren, wenn sie in Lösungen von Gallensäuren kolloid gelöst sind.

Die ungesättigte Ölsäure ist als Natriumverbindung durch Pergament kaum, dagegen durch Zellophan beträchtlich dialysabel. Rizinolsäure dialysiert nur sehr schwer durch Pergament, Linolsäure dagegen verhältnismäßig leicht.

Die Natriumseifen der dialysierfähigen Fettsäuren mit weniger als 16 C-Atomen sind 5mal leichter dialysabel als die kolloiden Lösungen der freien Fettsäuren in gallensauren Salzen. Bei ihnen ruft Lezithinzusatz keine Verstärkung der Dialysierfähigkeit hervor, wie überhaupt reines Lezithin in wässeriger Lösung nur sehr langsam dialysiert. Lezithin zeigt auch in Gegenwart von Natriumglykocholat keine Beschleunigung der Dialyse. Auffallenderweise wird aber gefunden, daß die Dialyse von Natriumglykocholat in Anwesenheit von Lezithin um das Drei- bis Fünffache beschleunigt wird. Sch.

Rosenmann, M., **Über die Beziehungen der gruppenspezifischen Agglutinine zu den einzelnen Eiweißfraktionen.** (Biochem. Z. **294**, 34, 1937.)

Die durch Dialyse in Pergamentsäckchen aus menschlichen Seren der Blutgruppen A, B, O und AB ausgefällten Globuline enthalten die Gesamtmenge der gruppenspezifischen Agglutinine. Die in Wasser unlöslichen Globuline zeigen auch eine stärkere Hämolysewirkung bei Komplementzusatz zu gruppenfremden Erythrozyten als die bei der Dialyse in Lösung gebliebenen Eiweißfraktionen. Stellt man aus der wasserunlöslichen Fraktion durch aufeinanderfolgende Einwirkung von zuerst physiologischer NaCl-Lösung, dann 0,25 Proz. Na_2CO_3 und schließlich von $^1/_{50}$ n NaOH drei Unterfraktionen her, so tritt nur bei der in NaCl gelösten Globulinfraktion Agglutination ein. Im Hämolyseversuch ist zwar diese Fraktion die wirksamste, aber auch die in Na_2CO_3 und NaOH gelösten Globuline weisen Hämolyse auf. Wird aus der wirksamen NaCl-Fraktion durch Äther oder Azeton Lipoid extrahiert, so ist dieses ohne Agglutinationswirkung, gleichzeitig wird der Agglutiningehalt der extrahierten Lösung durch die Einwirkung der organischen Lösungsmittel zerstört. Sch.

Eirich, F., und B. Sinnreich, **Zur physikochemischen Charakterisierung pathologischer Serumeiweißkörper.** (Biochem. Z. **294**, 61, 1937.)

An Hand eines sehr umfangreichen Untersuchungsmaterials, das in knapper, übersichtlicher Form zusammengestellt und unter Heranziehung neuerer Erkenntnisse der Proteinforschung erläutert wird, wird der Frage nachgegangen, ob die bei pathologischen Fällen auftretenden Veränderungen im

Eiweißaufbau des Serums durch die verschiedensten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden übereinstimmend nachgewiesen werden können. Zu diesem Zweck werden bei insgesamt 140 Seren von kranken und gesunden Personen folgende Messungen durchgeführt: Bestimmung der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit, der Viskosität von Plasma und Serum sowie deren Verdünnungen, Ermittlung der Leitfähigkeit, des p_H, der potentiometrischen, konduktometrischen und viskosimetrischen Titrationskurven bei Säure- und Laugenzusatz und schließlich Feststellung des Fibrinogen-, Gesamteiweiß- und Reststickstoffgehalts sowie des Albumin-Globulinquotienten des Serums.

Es zeigt sich, daß an der Ausbildung der Viskosität die vorhandenen Fibrinogenmengen in einer von den übrigen Eiweißkörpern verschiedenen Art beteiligt sind. Trägt man nämlich die relativen Viskositäten der Plasmen kurvenmäßig als Funktion der Fibrinogenkonzentrationen auf, so läßt sich aus den oft relativ weit auseinanderliegenden Punkten verschiedener Plasmen gleicher Viskosität eine gemeinsame Mittelwertskurve ermitteln. Da durch diese sowohl normale wie pathologische Fälle erfaßt werden, kann geschlossen werden, daß das Fibrinogen bei den verschiedensten Krankheiten keine wesentlichen strukturellen Veränderungen erleidet. Die Verdünnungskurven mit Wasser und physiologischer Kochsalzlösung ergeben in Übereinstimmung mit diesem Befund immer einen durchaus gleichmäßigen Kurvenverlauf. Dagegen wird zwischen der Viskosität der Seren und ihrem Eiweißgehalt bzw. ihrem Albumin-Globulinquotienten eine abweichende Beziehung aufgefunden. Hier steigen zwar die Viskositsätwerte im allgemeinen mit der Eiweißkonzentration und innerhalb einer bestimmten Eiweißkonzentration mit dem Globulingehalt an, die Streuungen sind jedoch schon bei Normalseren sehr groß. Bei Krankenseren ist überhaupt keine Gesetzmäßigkeit zwischen Viskosität und Eiweißkonzentration oder Albumin-Globulinquotient feststellbar, so daß hier nicht wie beim Fibrinogen eine mittlere Kurve gezogen werden kann. Vielmehr ist die Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Eiweißkonzentration für jedes Serum eine durchaus individuelle. Unterschiede im Verlauf der Verdünnungskurven bestehen jedoch insofern, als bei Normalfällen die Kurven weitgehend linear und flach verlaufen, während in Krankheitsfällen die verschiedensten Formen gekrümmter Kurven anzutreffen sind. Die höchsten Viskositätswerte werden immer bei pathologischen Fällen gefunden.

Bei Krankenseren ist ferner die maximale Säure- und Laugenbindung gegenüber Normalseren in der Regel erhöht. Besonderes Interesse verdienen Gegenüberstellungen der Leitfähigkeits- und p_H-Werte bei der Titration mit Säure oder Lauge. Die Ausführung derartiger Titrationen geschieht in der Weise, daß die auf 4 Proz. Eiweiß mit Wasser, physiologischer NaCl- oder Ringerlösung verdünnten Seren in stets gleichen Mengen mit immer genau 0,8 ccm einer 0,75 n HCl aus einer Mikrobürette 0,05 ccm-weise versetzt und anschließend Viskosität und Leitfähigkeit bestimmt werden. Sodann wird mit einer 0,75 n NaOH stufenweise mit ebenfalls 0,05 ccm zurücktitriert und durch weitere NaOH-Zusätze auch Messungen in alkalischem Gebiet vorgenommen. Bei diesen Titrationen wird ein p_H-Gebiet von ca. 12 erfaßt und der isoelektrische Punkt des Serumeiweißes einmal von der alkalischen und einmal von der sauren Seite her erreicht und überschritten. Die gemessenen Leitfähigkeits- und Viskositätswerte werden auf gleiche Volumenverhältnisse (4 Proz. Eiweiß) umgerechnet. Nach dem Zusatz wird das p_H elektrometrisch bestimmt. Trägt man nun die ccm HCl (0,—0,8 ccm) und daran anschließend die ccm NaOH (0—1,6 ccm) fortlaufend als Abszisse und die zugehörigen Werte für Leitfähigkeit, Viskosität und p_H als Ordinaten auf, so erhält man drei Kurven, deren allgemeiner Verlauf bei Normalseren bis auf quantitative Verschiebungen, die zum Teil durch die Art der Verdünnungsflüssigkeit bedingt sind, keine größeren Abweichungen aufweist. Die charakteristischen Punkte der Leitfähigkeitskurven liegen z. B. stets in demselben p_H-Bereich und die Maxima der Säure-Viskosität stets bei p_H 2,0. Das folgende Viskositätsminimum liegt etwa bei p_H 4,0. Fast immer ist bei stärkerem Ansteigen der Viskosität auf Säurezusatz auch eine stärkere Säurebindung zu beobachten. Der Anstieg der Viskosität mit zunehmender Azidität erfolgt so lange, bis die Bildung der Proteinchloride beendet ist. Nach Erreichung eines Maximums tritt bei weiterem Zusatz von Cl-Ionen infolge Inaktivierung des Proteinsalzes durch die Vermehrung der Gegenionenkonzentration ein Reibungsabfall ein. Die nun zugegebene NaOH bewirkt mit zunehmender Desorption der H-Ionen ein weiteres Absinken der Viskosität bis zu einem etwas über dem Ausgangswert liegenden Minimum. Mit dem Erreichen des I. P. erfolgt bei weiterem Laugenzusatz ein Wiederanstieg der Viskosität, der symmetrisch zur Reibungszunahme bei Säurezusatz verläuft. Im Gegensatz zu den Normalfällen, bei denen sowohl Viskosität wie Säurebindung die niedrigsten der erreichbaren Werte erreichen, ist bei pathologischen Seren eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Viskositätserhöhung zu beobachten, die in der Regel von einer vermehrten Säure- und Basenbindung begleitet ist.

Besonders charakteristisch für pathologische Fälle ist eine Labilitätssteigerung, die auf die vorausgehende Säureeinwirkung zurückzuführen ist und sich darin äußert, daß bei der Rücktitration beim I. P. eine Viskosittässteigerung, oft Trübung oder Flockung, manchmal sogar Gallertisierungen auftreten, die bei etwas mehr Lauge wieder verschwinden. Diese Labilitätsreaktionen bleiben aus, wenn das Serum statt bis p_H 2,0 nur bis maximal p_H 3,0 angesäuert und dann mit NaOH weitertitriert wird. Unter diesen Umständen erhält man auch mit Patientenseren Kurven, die sich von Normalseren nicht wesentlich unterscheiden. Die gesteigerte Denaturierbarkeit durch Salzsäure von einer höheren Konzentration als 10^{-1} n wird bei den meisten Krankheitsgruppen angetroffen, sie tritt bei parenchymatösen Lebererkrankungen am häufigsten auf. Wie am Beispiel der Pneumonie gezeigt wird, nimmt das Ausmaß der Labilitätsänderung mit der Dauer und Schwere des Krankheitszustandes zu.

Die aufgezeigten physikalisch-chemischen Unterschiede zwischen normalen und pathologischen Seren stehen mit der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit und dem Albumin-Globulinquotienten nicht in näherem Zusammenhang. Jedoch scheint die Ausgangsviskosität die Höhe der Maxima und Minima der Viskositätskurven wesentlich zu beeinflussen.

Der die Viskosität des Serums bedingende Lösungszustand der Serumeiweißkörper scheint durch molekulardisperse Begleitstoffe nicht unmittelbar beeinflußt zu werden. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die in pathologischen Fällen auftretende

erhöhte Bindungskapazität und Viskositätssteigerung durch eine Vermehrung reaktionsfähiger Gruppen im Eiweißmolekül zustande kommt. Sch.

Goreczky, L., und G. v. Ludány, **Über die Zusammensetzung des Depotserums der Milz.** (Biochem. Z. **294**, 104, 1937.)

Das aus der Milz von Hunden durch faradische Reizung ausgepreßte Depotblut enthält ein Serum, das sich in chemischer und physikalisch-chemischer Hinsicht von dem peripheren Serum wesentlich unterscheidet. Es wird gefunden, daß die Durchschnittswerte des Rest-N bei 6 Versuchen im Milzserum um 82 Proz. höher liegen als im zirkulierenden Serum. Der Eiweißgehalt ist durchschnittlich um 11,6 Proz. vermehrt, wobei die Konzentrationssteigerung in erster Linie auf das Euglobulin fällt, das durchschnittlich um 40,5 Proz. erhöht ist. Das Albumin weist eine Konzentrationserhöhung von 14 Proz. auf, das Pseudoglobulin eine Abnahme von 16,6 Proz. im Durchschnitt. In der Na-, Ca- und Cl-Konzentration bestehen keine Unterschiede. Dagegen ist die Konzentration des anorganischen und des gesamtsäurelöslichen Phosphors im Milzserum um 25—30 Proz. erhöht. Besonders auffallend ist die Konzentrationssteigerung des Kaliumgehaltes, der im Depotserum der Milz durchschnittlich 200 Proz. höher liegt als in peripherem Serum. Die beobachteten Unterschiede werden auf den Untergang von Erythrozyten in der Milz zurückgeführt. Sch.

Kersting, F., **Über Adsorption von Farbstoffen an Zellwänden und ihre Verdrängung durch anorganische Salze.** (Ber. dtsch. bot. Ges. **55**, 329, 1937.)

Die Farbstoffabgabe der Wände gefärbter Aspergillus- und Spirogyra-Zellen durch Salze von Alkalien und Erdalkalien und durch eine für die Anfärbung ungünstige C_H wird vom Verf. entgegen E. Bünning (Flora **31**, 87, 1936) auf eine Permeabilitätsbeeinflussung und auf die Wiegner'sche Vorstellung der Adsorptionsverdrängung zurückgeführt. — Bünning (ebendort **55**, 377, 1937) antwortet, daß sein Hinweis auf eine Beeinflussung der adsorptiven Speicherfähigkeit nur einen neben anderen der wirksamen Faktoren ermitteln sollte, daß ferner das Mißlingen des Entfärbungsversuches (vgl. auch Borriss, Ref. in Kolloid-Z. **81**, 246, 1937) gerade die Speicherungsunterschiede belegt und endlich unabhängig durchgeführte Versuche Drawert's die Berechtigung seiner Auffassung beweisen. —r.

Drawert, H., **Der Einfluß anorganischer Salze auf die Aufnahme und Abgabe von Farbstoffen durch die pflanzliche Zelle.** (Ber. dtsch. bot. Ges. **55**, 380, 1937.)

Der Umschlag der Membran- zur Vakuolenfärbung (Strugger, siehe Kolloid-Z. **78**, 248, 1936) tritt bei um so höherer C_H des Mediums ein, je saurer der Zellsaft der Allium-Epidermiszelle ist. Die Hemmung der Aufnahme basischer Farbstoffe durch $CaCl_2$- und $AlCl_3$-Lösungen wird auf die Permeabilitätsabnahme der Zellwand zurückgeführt; der Eintritt des elektrisch neutralen Rhodamin B wird nicht gehemmt. Dennoch reicht das Prinzip der Permeabilitätsänderung zur Deutung der vielen Befunde nicht aus; die C_H des Mediums dürfte vielmehr auch auf das Speicherungsvermögen der Zelle wirken. —r.

Borriss, H., **Die Abhängigkeit der Aufnahme und Speicherung basischer Farbstoffe durch Pflanzenzellen von inneren und äußeren Faktoren.** (Ber. dtsch. bot. Ges. **55**, 584, 1938.)

Aufnahme und Speicherung von Neutralrot und Methylenblau durch die Zwiebelepidermis von Allium müssen von der Lage der Zellen in der Schuppe abhängen, weil C_H des Zellsaftes, Grad der Vakuolenkontraktion, Membranfärbung und Vakuolenentfärbung gleichnamige Längsgradienten erkennen lassen. Starkes diffuses Licht wirkt hemmend. Neutralrot gibt Vakuolenfärbung und bei längerer Einwirkung des Farbbades Entfärbung, in Azetatpuffern im neutralen Gebiet die gleichen Erscheinungen, im Bereich p_H 5,0—5,5 verstärkte Speicherung; Methylenblau wird im allgemeinen nur aus Azetatgemischen in Vakuolen aufgenommen. 0,01—0,1 mol. $CaCl_2$-Lösungen verstärken die Neutralrotaufnahme besonders in sauren Azetatpuffern und verlangsamen die Entfärbung; schwächer wirkt 0,1 mol. KCl; Methylenblauaufnahme aus den gleichen Puffern wird durch Salzzusatz gewöhnlich gehemmt. Die Membranfärbung hängt neben der spezifischen Adsorptionsfähigkeit vom Konzentrationsverhältnis der Farbstoff- und der blockierenden Neutralsalzkationen ab. —r.

Reuter, L., **Beiträge zur protoplasmatischen Pflanzenanatomie I.** (Protoplasma **29**, 161, 1938.)

Die Deckelzellen subepidermaler Öldrüsen von Rutaceen werden u. a. auf Plasmolyseort (positiv an den Spaltwänden), Vakuolenzerklüftung, Deplasmolyse- und Hitzeresistenz untersucht und den Schließzellen der Spaltöffnungen ähnlich gefunden; im osmotischen Werte liegen sie zwischen letzteren und gewöhnlichen Epidermiszellen. —r.

Herčík, F., **Über eine durch α-Strahlen verursachte progressive Nekrose in der Pflanzenepidermis.** (Protoplasma **29**, 172, 1938.)

Wenn die Konkavepidermis der zweiten Außenschale von Allium-Zwiebeln von $6{,}56 \cdot 10^4$ α-Teilchen pro Sek. des Po-Strahlers getroffen wird, sind auf Viskositätszunahme weisende Plasmolyseformen zu finden. Vor allem aber entstehen toxische Substanzen, durch deren einseitige Diffusion (durch die Querwände) eine progressive Nekrose in der Richtung nach der Schuppenspitze zu hervorgerufen wird. (Durch die Längswand können die Toxine beiderseitig diffundieren.) —r.

Kopaczewski, W., **Über die Gelierung der Proteinkörper.** (Protoplasma **29**, 180, 1938.)

Bei Überführung zahlreicher Eiweißhydrosole (Serumprotein, Kasein) in Gele mittels vieler verschiedener Elektrolyte und oberflächenaktiver Gallensalze wird die Abhängigkeit von Tierart, Konzentration, Natur des Lösungsmittels, der Kat- und Anionen untersucht, das Versuchsmaterial aus der Kolloid-Z. aber nur wenig benutzt. Bei Mukoiden erinnert das Verhalten an Quellungen nach Art jener von Fibrin. Hingewiesen sei hier auf die Periodizität der Wirkung verschiedener Agenzien (NaOH und Ca-Salze), den Einfluß antikoagulierender Mittel, die Reversibilität der Gelbildung (bes. in alkalischen Medien) durch Rühren oder Erhitzen und ihre Beschleunigung durch die meisten oberflächenaktiven Stoffe oder UV.-Bestrahlung; in allen diesen Beispielen ist die Natur der betr. Proteine gleichfalls von Wichtigkeit. — Ionen und kapillaraktive Stoffe sichern den Hydratationsgrad der Säfte und Gewebe im Organismus und erhalten das labile Gleichgewicht, d. i. verhindern Gelbildung. —r.

Salkind, S., **Die Unentbehrlichkeit der mitogenetischen Strahlung für die Zellteilung.** (Protoplasma **29**, 194, 1938.)

Der von A. Gurwitsch aus hämolysiertem Karzinomblut gewonnene, die mitogenetische Strahlung „löschende" Stoff bringt in der Dosis 1:10 (nicht in kleineren oder größeren Dosen) in flüssigen Hefekulturen die Zellvermehrung zum Stillstand; die Vermehrungshemmung ist reversibel (Erholung nach 1 Stunde). Die Unentbehrlichkeit der mitogenetischen Strahlung folgt daraus, daß Kurzbestrahlung (45 Sekunden) ohne Inaktivierung des „Löschers" die Hemmung aufhebt. —r.

Becker, W. A., **Über die Doppelbrechung der Chromatophoren.** (Protoplasma **29**, 203, 1938.)

Die Liste geeigneter Objekte erlaubt manche Ergänzungen, u. a. die gelegentlich gelb- (statt blau-) grünen Chomatophoren dicker großzelliger Oszillatoria-Fäden. —r.

Drawert, H., **Protoplasmatische Anatomie des fixierten Helodea-Blattes.** (Protoplasma **29**, 206, 1938.)

Die nach „protoplasmatischen" Merkmalen am lebenden Objekt gefundenen Zonen und Gradienten werden an ausgewachsenen und jungen Blättern durch Färbungsversuche mit gepufferten Lösungen (1:1000—10000) saurer, basischer und neutraler Farbstoffe bei wechselnder C_H und durch polarisationsmikroskopische Beobachtungen bestätigt (mindestens diese Ergebnisse der protoplasmat. Anat. sind also auch an fixiertem Material darstellbar). Das ungleiche Färbbarkeitsverhalten verschieden alter Blätter wird nicht nur mit größerem Reduktionsvermögen junger Zellen, sondern auch mit niedrigerer Permeabilität ihrer Protoplasten und Wände und mit Unterschieden in der Lage des IEP. (infolge ungleichen Eiweißgehaltes der Wand) erklärt. —r.

Grossfeld, H., **Osmotischer Druck und Vitalfärbung.** (Protoplasma **29**, 261, 1938.)

Durch vitale Neutralrotgaben bewirkte Granulafärbung (Organfragmente von Huhn- und Ratteembryonen in vitro) kann durch Herabsetzung des osmotischen Druckes eines besonderen Versuchsmediums in Diffusfärbung von Zytoplasma und Kern überführt werden, durch Druckerhöhung wieder hergestellt werden; diese „Umschaltungen" gehen mit erneuter Farbstoffaufnahme einher (also nicht direkte Umwandlung? Mindestens im 1. Stadium adsorptive Farbstoffbindung im Granulum!). Unter anäroben Bedingungen oder bei Behandlung mit neutralisierten KCN-Lösungen werden Granula erzeugt, doch ist hierbei ebensowenig jene Umschaltung wie durch C_H-Verschiebung möglich (nur granuläre Färbung bei jeder noch erträglichen C_H). — Die Granulafärbung könnte durch ein genügend hohes Potential zwischen Farbstoffteilchen und anziehendem Vitalgranulum bedingt sein, die Diffusfärbung durch Zerstörung des Ladungsmosaiks infolge abnormer Quellung (oder Eindringens fällender und entladender Stoffe); daneben möchten osmotische Kräfte der Entstehung von Adsorbaten in der Zelle entgegenwirken. —r.

Grossfeld, H., **Methode der Permeabilitätsbestimmung tierischer Gewebezellen in vitro.** (Protoplasma **29**, 272, 1938.)

Die Konzentration des osmotisch wirksamen Stoffes, welche bei Neutralrotzusatz eben noch granuläre Vitalfärbung erlaubt, ist ein für den Stoff charakteristisches Permeabilitätsmaß („Vitalfärbungsgrenzkonzentration") für die in flüssigem Medium vorgezüchteten Gewebekulturen. Schnell permeierende und in der Zelle in hoher Konzentration sich anreichernde Stoffe verhindern Granulafärbung durch Hemmung der Bildung von Adsorbaten (hypoosmotische Permeabilität) oder wegen fällender Wirkung eingedrungener Substanzen (anisoionische P.). [Die vorgeschlagene quantitative Methode kämpft noch mit Fehlerquellen und macht gewisse nicht immer erfüllbare Voraussetzungen.] —r.

Frey-Wyssling, A., **Der Aufbau der Chlorophyllkörner.** (Protoplasma **29**, 279, 1938.)

Der Sammelbericht zeigt, wie neuerdings die Auffassung der Blattgrünkörner als strukturlose Hydrogele abgelöst wird durch die Annahme plättchenförmiger Grana im farblosen Stroma; herangezogene strukturchemische Ergebnisse betreffen den Molekülaufbau der Protein- und Lipoidbausteine und Strukturformeln der 4 Pigmentarten. Der Feinbau wird dann entwickelt aus neuesten Untersuchungen der Fluoreszenz (einmolekulare Schichten in Verbindung mit Lipoiden), der Verschiebung der Absorptionsmaxima (enge Verbindung mit hydrophilen, wahrscheinlich Eiweißgruppen) und der Doppelbrechung; das aufgestellte Strukturmodell, das kritisch untersucht und vermessen wird, zeigt zum Unterschied vom linearen Bauprinzip der Fasern das laminare auf allen Strukturstufen. —r.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Oknow, M. G., **Über die Korngröße in Metallen.** (Metallurgist **1936**, Nr. 3, 3.)

Mg und Al, die bei ihrer Desoxydationswirkung in feinverteilte Oxyde übergehen, können dadurch schon in kleinen Mengen (0,07 bis 0,7 Proz.) das Zn feinkristallin erstarren lassen. Fe, Cu, Ni wirken erst bei 1 Proz. R. E. Lg.

Fenwick, F., und J. Johnston, **Gegen Zundern und Korrosion feste Stähle.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1374, 1936.)

Die Korrosionsfestigkeit wird durch Ausbildung schützender Oberflächenfilme bedingt. Der Film schützt gegen weiteren Angriff bei guten Rostschutzstählen, ist mäßig undurchlässig bei einigen der neueren Stähle dieser Art und ziemlich durchlässig bei den üblichen Eisenlegierungen. Es ist ein Unterschied des Grades und nicht der Art, den man hier feststellt. Der beste Film ist der, welcher am schwersten durchbrochen wird und sich am leichtesten von selbst wieder ausheilt. Für diese Auffassung werden experimentelle Belege beigebracht. Pr.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Bray, R. H., **Die Bedeutung der Teilchengröße innerhalb der Tonfraktion.** (J. Amer. ceram. Soc. **20**, 257, 1937.)

Auf Grund der Arbeit von J. G. Steele und R. Bradfield (Rept. Amer. Soil Survey Assoc. Bull. Nr. 15, 88, 1934) hat man an keramischen Tonen fünf Teilfraktionen ausgesondert. Jeder Ton besitzt eine charakteristische Verteilungskurve nach der Teilchengröße, die bei verschiedenen Vorkommen weit voneinander abweichen können. Man könnte nach diesem Verfahren Teilfraktionen gewinnen und willkürlich mischen, um auf diese Weise zu neuen Produkten zu gelangen oder einen andersartigen natürlichen Ton nachzuahmen. Pr.

Anonym, **Über den kennzeichnenden Verlauf von Sprungbildungen am flachen Glas.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **71**, 78, 1938.)

Neben den Sprungbildungen, welche die ganze Glasplatte durchsetzen, sind auch jene geschildert, bei denen dünne Glasfetzen durch trocknenden Leim aus der Oberfläche herausgerissen werden („Eisblumenglas"). Eingetrocknete oder eingebrannte Lackschichten wirken ähnlich. Verwitterung zweier Gläser, die sich berühren, kann deren Verkittung veranlassen. Werden sie gewaltsam getrennt, so kann es ebenfalls zur Abtrennung muscheliger Fetzen kommen. R. E. Lg.

d) Photographie.

Evans, R. M., und W. T. Hanson, **Das Reduktionspotential der Entwickler und die Rolle des Sulfits.** (Sci. Ind. photogr. [2] **8**, 161, 1937.)

Die sich bildenden Entwickleroxydationsprodukte könnten das reduzierte Silber wieder oxydieren. Durch die Anwesenheit des Sulfits wird diese Hemmung aufgehoben. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Boggs, C. R., und J. T. Blake, **Enteiweißter Kautschuk.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1198, 1936.)

Enteiweißter Kautschuk wird in immer größerem Umfang in technischem Maßstab für die Isolierung von Kabeldrähten verwendet. Kabel sind fast stets stellenweise oder ganz mit Wasser in Berührung. Enteiweißter Kautschuk nimmt viel langsamer als jeder andere Kautschuk Wasser auf. Die elektrische Isolierfestigkeit ist schon von Anfang an etwas besser als bei den besten anderen Sorten. Der Gehalt an N, Asche und Wasserlöslichem ist kleiner als sonst. Die Verarbeitung unterscheidet sich nicht von derjenigen der üblichen Kautschukarten. Die geringe Wasseraufnahme auch bei lange dauernder Einwirkung unter allen äußeren Bedingungen läßt sie aber elektrisch besonders zuverlässig erscheinen. Vermutlich wird enteiweißter Kautschuk später noch andere technische Anwendungen finden. Pr.

Yerzley, F. L., **Die Bewertung von Kautschuk und kautschukähnlichen Mischungen als Vibrationsdämpfer.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 392, 1937.)

Aus dem Prüfmaterial wird eine Walze geformt, die in einen Apparat eingespannt wird, an dem sich an einem Hebelarm zwei verschieden schwere Gewichte befinden. Das schwerere Gewicht von etwa 10 kg schlägt auf die Prüfwalze nieder und erzeugt darin Vibrationen, die auf einer automatischen Ablesevorrichtung sich einzeichnen. Je nach der Form dieser Vibrationskurve kann man im Bereich zwischen —40 und +150° C die verschiedenen physikalischen Konstanten der Prüfwalze in einfacher Weise feststellen, nämlich: dynamische Härte, dynamischer Modul, innere Reibung, statische Reibung und seitliche Verschiebung („drift"). Pr.

Clapson, W. J., **Bleiglätte als Beschleuniger für plastische Chloroprenpolymere.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 789, 1937.)

Für die Neoprenmischung E mit gleichem Verhältnis zwischen dem Chloroprenpolymeren und weichem Ruß (Qualität „Thermax") wirkt Bleiglätte besser beschleunigend als basisches Bleikarbonat, ZnO oder MgO. Bleiglätte ergibt gute Festigkeit gegen Benzin und Petroleum und erzeugt Produkte mit besonders niedriger Wasseraufnahme. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Seborg, C. A., F. A. Simmonds und P. K. Baird, **Die Sorption von Wasserdampf durch Papierrohstoffe. Einfluß der physikalischen und chemischen Behandlung.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1245, 1936.)

Ungebleichter Holzzellstoff zeigt nach heftigem Schlagen eine Zunahme des im Gleichgewicht befindlichen Feuchtigkeitsgehalts um etwa 6 Proz. Durch das Bleichen mit Chlorkalk wird die Hygroskopizität der Sulfitzellstoffe herabgesetzt. Pr.

Aronovsky, S. I., und R. A. Gortner, **Der Kochprozeß. IX. Das Kochen von Holz mit Alkoholen und anderen organischen Reagenzien.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1270, 1936.)

Espensägemehl wird mit wässerigen Lösungen von verschiedenen aliphatischen Alkoholen, ferner von Glukose, Mannitol, Dioxan und Harnstoff gekocht. Die normalen primären Alkohole schließen am besten auf, je besser, je löslicher sie im Wasser sind. Auch scheint die Wirksamkeit auf den Zellstoffaufschluß vom ζ-Potential zwischen Zellstoff und Alkohol mit bedingt zu sein. Espenspäne, mit n-Butylalkohol behandelt, sind in bezug auf ihre Festigkeitseigenschaften ähnlich wie die mit Soda aufgeschlossenen. Koniferenholz läßt sich mit Butylalkohol nicht so gut aufschließen wie Espenholz. Die Kochflüssigkeiten, die man aus n-Butyl- und n-Amylalkohol gewinnt, weisen zwei Schichten auf, wobei die obere alkoholische Schicht die organischen Extraktstoffe enthält, die untere Schicht nur das Wasserlösliche. Die Holzsubstanz läßt sich also durch den alkoholischen Kochprozeß ohne anorganische Bestandteile gewinnen. Die Eigenschaften der Holzextraktstoffe werden untersucht. Pr.

Fordyce, C. R., M. Salo und G. R. Clarke, **Lacke aus gemischten Zelluloseestern.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1310, 1936.)

Gemischte Zelluloseester sind bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften unter dem Gesichtspunkt ihrer Anwendung in der Lackindustrie untersucht worden, insbesondere Zellulose—Azetat—Propionat und Zellulose—Azetat—Butyrat. In begrenzten Bereichen lassen sich Mischungen herstellen, die mit technischen Lösungsmitteln und Harzen Lacke der nötigen Oberflächenhärte und Adhäsionskraft ergeben. Pr.

Weingand, R., **Die Herstellung von künstlichen Därmen aus Zellulose.** (Chemiker-Ztg. **62**, 7, 1938.)

Technische Angaben über das Formen, Waschen und Trocknen von Viskoseschläuchen aus dem Werk von Wolff & Co., Walsrode. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Lincoln, B. H., G. D. Byrkit und W. L. Steiner, **Chlorverbindungen als Zusätze zu Schmiermitteln. Chemische Konstitution und Filmdicke, wie sie in der Timken-Maschine bestimmt werden.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1191, 1936.)

Die Filmdicke, gemessen nach der Timken-Methode (vgl. Wooler, J. Soc. Automotive Eng. **35**, 229, 1934), erleichtert die Vorauswahl geeigneter chlorhaltiger Zusatzstoffe zu Schmierölen. Die wichtigste Voraussetzung für die Brauchbarkeit ist aber die Eignung im praktischen Versuch. Strukturunterschiede der organischen Chlorverbindungen lassen sich jedoch schon bei der sorgfältigen Durchführung der Versuche mit der Timken-Maschine und Einsetzen der Ergebnisse in den Timken-Index ermitteln. Dieser lautet:

$$\text{T. I.} = \frac{A-B}{C},$$

wobei bedeuten: A = Dicke des Timken-Films bei 1proz. Zusatz; $B = 8{,}5$ = Dicke des Timken-Films mit „Midcontinent base mineral oil" SAE 30; C = Prozentgehalt Chlor im Zusatzstoff. Gewisse allgemeine Angaben über die Einflüsse der Struktur auf den Timken-Index werden gegeben für: gechlorte aromatische bzw. aliphatische Kohlenwasserstoffe, Chlorphenole, gechlorte aromatische Äther und gechlorte aliphatische Ester. Pr.

Gamble, D. L., **Thixotropie in Anstrichfarben.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1204, 1936.)

Die plastometrischen und thixotropen Eigenschaften der Farben sind verwandte Eigenschaften. Die Thixotropie beeinflußt die Konsistenz der Farben und erklärt die mehr oder weniger leichte Störung der Struktur derselben und ihrer Wiederherstellung. Drei Eigenschaften charakterisieren die Konsistenz der Farben beim Lagern und beim Anstrich: Absinken des Pigments, Streichbarkeit und glattes Ausfließen. Die Zusammenhänge dieser Eigenschaften mit der Thixotropie werden aufgezeigt. Das Schevedoffsche Torsionspendel (vgl. Pryce-Jones, J. Oil Colour Chem. Assoc. **17**, 305, 1934) mißt die Konsistenz und die thixotropen Eigenschaften der Farben. Die hieraus ableitbaren plastometrischen und thixotropen Eigenschaften sind von grundlegender Bedeutung für die Formulierung richtiger Anstrichfarbenmischungen, was am Beispiel von Wandanstrichfarben dargelegt wird. Pr.

Rescorla, R. A., und F. L. Carnahan, **Tierische und pflanzliche Öle. Charakteristika der Viskosität nach der Temperatur.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1212, 1936.)

Bei 37,8° und bei 98,9° C werden die Zähigkeiten verschiedener Öle in Centistoke ermittelt. Allgemein ist die Viskosität hoch, das spez. Gewicht ist gering. Pr.

Taylor, R. L., D. B. Herrmann und A. R. Kemp, **Diffusion von Wasser durch Isolierstoffe — Kautschuk, synthetische Harze und andere organische Stoffe.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1255, 1936.)

Für jeden Stoff wird eine Diffusionskonstante auf der Basis des Fick'schen Gesetzes für lineare Diffusion ermittelt. Verschiedene Gleichungen werden abgeleitet, die wertvolle Aufschlüsse geben. Stoffe, die wie Kautschuk Wasser sorbieren, gehorchen nicht dem Fick'schen Gesetz unter Diffusionsbedingungen, die erhebliche Sorption begünstigen. Hypothesen über Sorptions- und Diffusionsverhältnisse werden aufgestellt. Näheres im Original. Pr.

Wray, R. I., und A. R. van Vorst, **Feuchtigkeitsdurchlässigkeit von Lackfilmen.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1268, 1936).

Durchsichtige Lackfilme verschiedener technischer Art sind verschieden durchlässig für Feuchtigkeit. Der Widerstand wächst meist mit dem Alter des Films, so daß die Zeit der Filmherstellung das Prüfergebnis beeinflußt. Das Erhitzen des Films nach der Alterung verbessert meist die Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit. Gegen flüssiges Wasser lassen sich keine übersichtlichen Permeabilitätsverhältnisse finden. Pr.

Dornte, R. W., C. V. Ferguson und C. P. Haskins, **Die Oxydation von Öl, eine Reaktion, die scheinbar durch ihre Produkte verzögert wird.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1342, 1936.)

Die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption in einem Kreisprozeß wird auf das Studium von Schmierölen angewandt, deren Absorptionsgeschwindigkeit für O_2 stetig fällt. Diese Abnahme entspricht vermutlich derjenigen der Konzentration der reaktionsfähigen Komponenten des Öls. Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt linear dem O_2-Partialdruck. Die Reaktionsprodukte sind hauptsächlich H_2O, CO_2 und Säuren neben wenig CO; Peroxyde fehlen. Zusätze von Cu, Fe, Sn und Pb werden bezüglich ihrer katalytischen Wirkung geprüft. Eine solche liegt nur vor bei Cu und Pb. Da die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption in Gegenwart von Cu konstant bleibt, muß hier eine andersartige Reaktion als sonst eingeleitet werden. Pr.

Mair, B. J., und C. B. Willingham, **Vergleich von Schmierölfraktionen mit synthetischen Kohlenwasserstoffen. Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1452, 1936.)

Die untersuchten Erdölfraktionen, die als Schmieröle in Frage kommen, wurden durch Destillation und Extraktion weitgehend abgetrennt und es wurden ihre empirischen Formeln bestimmt. Der am schwersten lösliche Ölanteil, der dem am weitesten raffinierten Produkt bei guter Flüssigkeitsextraktion entspricht, besteht hauptsächlich aus Naphthenen oder Zykloparaffinen mit 1 bis 3 Ringen und den nötigen Alkylradikalen im Molekül. Der etwas leichter lösliche Anteil enthält Naphthene mit größerer Anzahl von Ringen neben einigen ungesättigten und vielleicht wenig aromatischen Kohlenwasserstoffen. Paraffine mit Seitenketten werden nicht gefunden. Wegen der gleichmäßigen Löslichkeitsverhältnisse bei den heutigen Extraktionsverfahren werden möglicherweise wertvolle Kohlenwasserstoffe mit 1 Ring verworfen, die sich im gleichen Anteil befinden wie die wertlosen Naphthene mit 6 Ringen. Eine weitere Untersuchung sollte erfolgen, da die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 Ring gute Schmieröleigenschaften besitzen. Pr.

Egloff, G., **Polymeres Gasolin.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1461, 1936.)

Der einstufige thermische Prozeß, mit dem gekrackte oder Paraffin-Kohlenwasserstoffgase behandelt werden, arbeitet bei 530—610° und 68—204 kg pro qcm Druck. Gasolin und Gasöl werden gewonnen. — Der „multiple-coil"-Prozeß geht bei 500—720°

unter Drucken bis hinauf zu 54 kg/qcm vor sich. Im ersten Reaktionsgang polymerisieren sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, im zweiten werden die verbleibenden Paraffine gekrackt, im dritten werden diese letzteren polymerisiert. Dieser dreistufige Prozeß erzeugt Gasolin, Brennöl und Teer. — Der katalytische Polymerisationsprozeß ergibt bei 245° und 13,5 kg/qcm Druck eine Flüssigkeit, die im Bereich von Gasolin siedet. — Eine katalytische Dehydrogenisierung von z. B. Propan und Butan gelingt bei 530° unter gewöhnlichem Druck und liefert > 90 Proz. Olefine. — Vergleicht man die verschiedenen Verfahren der Gasolinerzeugung aus Propan und Butan, so sollten zweckmäßig zwei Stufen eingehalten werden: 1. Dehydrogenisierung zur Erzeugung polymerisationsfähiger Olefine und 2. katalytische Polymerisation dieser Olefine. Die mildeste Behandlungsart und größten Ausbeuten erreicht man, wenn jeder der beiden Teilvorgänge unter optimalen Bedingungen verläuft. In den USA. könnten 9 Billionen Gallonen jährlich an katalytisch polymerisiertem Gasolin gewonnen werden, wovon > 1 Billion Gallonen in Isooktan-Gasolin umwandlungsfähig wären. Pr.

Knapp, I. E., **Bestimmung des Unverseifbaren in Kolophonium.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 315, 1937.)

Die Verseifung erfolgt in rein alkoholischer NaOH. Nach Wasserzusatz wird ein Aliquot von 50 ccm in einem schmalen hohen Perforator mit Äther ausgezogen. Selten bilden sich Emulsionen. Diese werden leicht durch 1proz. NaOH zerstört. Das Verfahren ist dem üblichen, unter Verwendung eines Scheidetrichters, weit überlegen und ergibt bei technischem Kolophonium höhere Werte an Unverseifbarem. Pr.

Bruins, P. F., **Herstellung gleichförmiger Testfilme aus Schellack und anderen Lacken.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 376, 1937.)

Beschreibung eines einfachen Tauchapparates für solche Testfilme. Zwei Fahrradpumpen sind über einem Nadelventil mit genauer Ablesungsskala miteinander verbunden. Die eine trägt wie üblich oben einen Griff, die andere ein Brett, auf dem sich der Behälter mit dem zu prüfenden Lack befindet. Über diesem Behälter ist ein Bügel angebracht, von dem die einzutauchende Platte herabhängt. Drückt man den ersten Kolben herunter, so hebt sich der Tisch mit dem Behälter so, daß die Testplatte eintaucht. Durch Regulierung des Nadelventils fällt dann der Behälter mit einer zu bestimmenden gleichförmigen Geschwindigkeit nach unten und die Platte hängt schließlich wieder frei über dem Behälter. Mit Hilfe dieser Vorrichtung lassen sich Filme aufbringen, deren Dickengenauigkeit im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ Zoll liegt. Bei sehr viskosen Lacken oder plastischen Farben bildet sich kein gleichförmiger Film aus; man kann aber an der nach unten sich bildenden Verdickung das Nachlaufen und andere interessante Eigenschaften bewerten. Auch mehrmaliges Eintauchen und die Bildung mehrerer Filme übereinander ist möglich. Pr.

Smith, W. C., **Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Verseifungszahl von Kolophonium.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 469, 1937.)

Die Verseifungszahl von Kolophonium ist abhängig von der Art des Lösungsmittels, welches bei der Bestimmung verwendet wird. Versuche werden ausgeführt mit Methylalkohol, Äthylalkohol, einer Mischung von Methyl- mit Äthylalkohol im Verhältnis 1:10, Isopropylalkohol und n-Butylalkohol. Alkohole mit höherem Molekulargewicht ergeben höhere Werte für die Verseifungszahlen. Vermutlich wird aber auch in n-Butylalkohol das Kolophonium nicht vollkommen verseift, da es bekannt ist, daß unter entsprechenden Bedingungen in n-Butylalkohol Harzsäureester ebenfalls nicht völlig verseift werden. Der aus einer Mischung von Methyl- und Äthylalkohol hergestellte denaturierte Sprit verhält sich genau so wie 95proz. Äthylalkohol und kann daher ohne weiteres für Verseifungsarbeiten benützt werden. Für die wissenschaftliche Aufklärung wäre eine völlige Verseifung des Kolophoniums erwünscht. Für technische Arbeiten ist es nicht wichtig, weil die Verseifung allgemein in wässeriger Alkalilösung vorgenommen wird. Die dem technischen Verfahren entsprechende analytische Arbeitsweise müßte gefunden werden. Vorversuche des Verf. nach dieser Richtung haben keinen vollen Erfolg gehabt, sondern führten nur zu teilweiser Verseifung. Flüchtige wasserlösliche Säuren sind zweifellos im Kolophonium vorhanden, haben aber wegen ihrer geringen Menge die hohen Verseifungszahlen, die unter bestimmten Umständen gefunden wurden, nicht bedingen können. Würden flüchtige mehrbasische Säuren oder Ester derselben im Kolophonium ebenso zugegen sein wie im Kopal, so würde sich das in sehr erhöhten Verseifungszahlen ausdrücken. Vielleicht wird auch der Gehalt an Resenen oder neutralen Anteilen des Kolophoniums die Verseifungszahlen beeinflussen. (Anm. des Ref.: Vgl. hierzu das Referat Knapp.) Pr.

Zorn, H., **Über die Forschungsaufgaben auf dem Gebiete der Beziehungen zwischen Schmieröleigenschaften und chemischer Konstitution.** (Angew. Chem. **50**, 791, 1937.)

Das ideale Schmieröl soll eine gute Viskosität besitzen, die möglichst unabhängig von Temperaturänderungen ist; es soll keine Neigung zur Koks-, Schlamm- oder Asphaltbildung zeigen, im Gebrauch nicht altern und sich möglichst nicht verbrauchen. — Prüft man natürliche und synthetische Schmieröle darauf hin, wie weit sie diesen Forderungen nahe kommen, so geben physikalische Konstanten wie Dichte, Molekulargewicht und -volumen keinen entscheidenden Aufschluß: wesentlich ist stets die chemische Konstitution. Polymerisate aliphatischer Olefine, die wahrscheinlich aus Isoparaffinen bestehen, scheinen besonders gute Schmieröleigenschaften zu versprechen (Arbeiten der I. G., der Standard Oil Co. of Indiana und des K.W.I für Kohlenforschung). Wichtig sind insbesondere geeignete (kolloide) Gemische aus verschiedenen definierten Komponenten. — Die Beständigkeit eines gut brauchbaren Schmieröls gegen Sauerstoff ist auf der anderen Seite sehr wichtig. Hier wie dort ist die Vergrößerung des Moleküls über ein gewisses Optimum hinaus von Nachteil. Pr.

Lindner, K., **Neue Erfahrungen und Anregungen auf dem Gebiete der Waschmittelerzeugung.** (Chemiker-Ztg. **61**, 753, 1937.)

Darstellungen über die Möglichkeit der Einsparung natürlicher Fette. Besprechung der synthetischen Fettsäuren, z. B. Igepal. Übersicht über die Füllkörper, von denen einige Phosphate und Eiweißkörper besonders aussichtsreich erscheinen. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Beck, H. H., und K. G. Weckel, **Filmcharakteristika. Einfluß der Reaktion ultravioletter Strahlung auf flüssige Milch.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1251, 1936.)

Durch Beobachtung der Reflexion eines Lichtstrahls können Anhaltspunkte gewonnen werden über die Dicke, Geschwindigkeit und Fließzeit von Milchfilmen kontrollierter Dicke und wechselnder Kapazität. Die Schwere wirkt nur beschleunigend bei Filmen höherer Kapazität und nur in den ersten wenigen Zoll. Die Filmcharakteristika hängen von Art und Beschaffenheit der metallischen Unterlage ab. Die Dicke der Filme hängt auch von der Neigung der Fließfläche ab. Je nach diesen Bedingungen beeinflußt die ultraviolette Strahlung verschieden stark die antirachitische Wirksamkeit der behandelten Milch. Die Fließzeit ist von besonderer Bedeutung auf das Ergebnis. Pr.

Smith, E. C. B., **Native and denatured muscle proteins.** (Die Muskeleiweiße, nativ und denaturiert.) (Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **124**, 136, 1937.)

In einer früheren Arbeit (J. Soc. chem. Ind. London T **103**, 351) hat Verf. einen Trennungsgang für die Muskeleiweiße angegeben. Die vorliegende Arbeit ist der Klärung der Frage gewidmet, ob es sich bei den verschiedenen festgestellten Proteinen tatsächlich um einheitliche Substanzen handelt oder ob nicht von den erhaltenen Fraktionen die eine oder andere nur durch Denaturierung oder Adsorptionserscheinungen entstellte Eiweiße sind. Zu diesem Zweck werden die Fraktionen (Myosin, Myogen, Globulin X, Myoalbumin) geprüft auf ihren I. E. P. (Beobachtung der an Quarzpartikel adsorbierten Eiweiße im elektrischen Feld); Wasserlöslichkeit; Löslichkeit in wässerigen Salzlösungen sowie Viskosität und Strömungsdoppelbrechung solcher Lösungen; Löslichkeit in verdünnten Säuren und p_H, bei welchem das Eiweiß wieder ausfällt, sowie Löslichkeit des wiederausgefällten Proteins; schließlich auch das Aussehen und Verhalten der Präzipitate beim Zentrifugieren.

Myosin: Ausfällung durch Verdünnen des gepufferten KCl-Muskelextraktes auf 0,07molar. I. E. P. bei 5,5. Salzfrei ist Myosin ein thixotropes Gel, dessen zähe Lösung anomale Viskosität und starke Strömungsdoppelbrechung zeigt. Bei Abwesenheit von Salzen in verdünnten Mineralsäuren gelöst, zeigt es keine Strömungsdoppelbrechung und erweist sich nach Neutralisieren der Lösung als kaum denaturiert. Ebenso kehrt die Strömungsdoppelbrechung nach der Säurebehandlung zurück. In der Kälte aufbewahrt, denaturiert M. nicht spontan. Bei Zimmertemperatur ist die Denaturierung merklich, bei 40—45° C sehr geschwinde. — Für die Löslichkeit in verdünnter Salzlösung hat Phosphat eine Bedeutung: In ganz phosphatfreien solchen Salzlösungen ist M. ganz unlöslich; schon eine 0,003molare Phosphatkonzentration bewirkt eine erhebliche Löslichkeitssteigerung.

Globulin X: Neben Myogen und Myoalbumin im Muskelpreßsaft vorhanden. I. E. P. 5,2. Von Myosin unterscheidet es sich u. a. dadurch, daß seine Lösungen nie Strömungsdoppelbrechung zeigen, und daß es nach Behandlung mit Säuren und darauf folgendem Neutralisieren vollständig denaturiert ist. Es denaturiert spontan auch in der Kälte. Im Gegensatz zu Myosin, das, ausgefällt, ein voluminöses Gel bildet, ist das Präzipitat von Globulin X viel dichter.

Myoalbumin: I. E. P. 3—3,5. Es ist in nativem Zustand nicht völlig frei von Myogen darzustellen. Es denaturiert zwischen p_H 2 und 7 langsam und ist dann in Säuren unlöslich.

Myogen: I. E. P. 6,5—6,7, fällt beim Dialysieren des Muskelpreßsaftes aus. Vgl. auch die frühere Arbeit.

Bezüglich der Verteilung der verschiedenen Eiweiße im Muskel schließt sich Verf. der Anschauung Weber's an (Pflügers Arch. **235**, 205). Die Annahme, daß aus der Abwesenheit von Myosin im Muskelpreßsaft (welcher während und nach dem Rigor genügend Phosphat enthält, um es zu dispergieren) darauf geschlossen werden kann, daß die Fibrillenoberfläche kein Myosin durchließe, scheint Ref. nicht überzeugend, da ja beim Zerkleinern mit Sand eine präformierte Fibrillenoberfläche zertört wird.

Die Denaturierung in situ (gemessen an der Menge durch 7 Proz. LiCl ausziehbaren Eiweißes) beträgt innerhalb 24 Stunden bei 0, 10 und 20° C Null, bei 30° C 30 Proz. und mehr. Nach 3 Wochen findet man für den bei 0° gelagerten Muskel (in CO_2-Atmosphäre) 8—10 Proz. Denaturierung. Resultate, welche dem zu widersprechen scheinen, führt Verf. auf nicht genügend wiederholte Extraktion zurück. Weitere Einzelheiten der sehr gedrängt geschriebenen Arbeit müssen im Original nachgesehen werden.

Gerolf Steiner (Karlsruhe).

n) Wasser.

Behrman, A. S., und H. Gustafson, **Einfluß von Wässern mit niedriger p_H auf Zeolithe.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1279, 1936.)

Man nimmt an, daß Zeolithe am besten bei p_H von 7 bis 8 arbeiten und von Wässern niedrigerer p_H zerstört werden. Das ist nicht der Fall. Wässer niedrigerer p_H führen nur zu neuen Gleichgewichtsverhältnissen zwischen den Zeolithen und der größeren H^+-Konzentration der Wässer. Das neue Gleichgewicht stellt sich bald ein. Die aktive Wirksamkeit der Zeolithe nach Erreichung des neuen Gleichgewichtszustandes ist von ebenso langer Dauer wie unter den günstigeren Umständen eines höheren p_H-Bereichs. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Bernhart, F. W., L. E. Arnow und A. C. Bretten, **Eine schnelle Methode für die Dialyse von Eiweiß.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 387, 1937.)

Für die Dialyse wird ein Cellophanschlauch in ein langes Glasrohr eingehängt, das mittels geeigneter Glasverbindungen an einen Destillationskolben von 2 Liter mit absteigendem Kühler angeschlossen ist. Destilliertes Wasser wird durch Verdampfung erzeugt und läuft im Kreislauf außen um den Cellophanschlauch herum, wodurch eine rasche und gute Dialyse erzielt wird. — Für die Elektrodialyse werden zwei wasserdurchströmte Cellophanschläuche mit entsprechend angeordneten Elektroden in einen mit Wasserkühlung versehenen Glastopf eingehängt.

(Anm. des Ref.: Im Prinzip ist das erste Verfahren schon zweimal mitgeteilt worden: Beckmann, Z. analyt. Chem. **35**, 269, 1896 und Golodetz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **86**, 315, 1935; vgl. Prausnitz, Sammelreferat XVII, Kolloid-Z. **50**, 169f., 1930.) Pr.

Carswell, T. S., und J. A. Doubly, **Keimtötende Wirkung von Benzylphenolen. Einfluß des Zusatzes von sulfoniertem Öl.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1276, 1936.)

Bei Betrachtung der keim- und pilztötenden Wirksamkeit wird diese meist nur in wässeriger oder verdünnt alkoholischer Lösung untersucht. Solche Tests sind technisch unwichtig, weil stark keimtötende Mittel meist nicht in so einfacher Form angewandt werden. Deshalb werden entsprechende Messungen mitgeteilt bei Verwendung von Zusätzen technisch üblicher sulfonierter Öle. Nahe verwandte Stoffe der Benzylphenolreihe zeigen verschiedenartiges Verhalten. Meist wird der Phenolkoeffizient durch Zusatz sulfonierter Öle herabgedrückt. Trägt man den Phenolkoeffizienten gegen die Konzentration des sulfonierten Öles in ein Diagramm ein, so kann man den theoretischen Phenolkoeffizienten für wässerige Lösungen ablesen. Pr.

Rudolph, H., **Die Bedeutung moderner Filtermedien innerhalb der nationalen Rohstoffversorgung.** (Chemiker-Ztg. **61**, 681, 1937.)

Die Filtersteine sind nicht in der Lage gewesen, in allzu großem Umfange die Filtertücher oder -gewebe zu verdrängen. Es liegt dies an der den Filtersteinen völlig mangelnden Elastizität. Die elastischen Filterunterlagen, die Verf. als „Filtermedien erster Ordnung" zusammenfaßt, werden alle aus ausländischen Rohstoffen erzeugt, die Filtersteine oder „Filtermedien zweiter Ordnung" nur aus inländischen Rohstoffen. Die Anwendungsgebiete für beide Filtermedien werden eingehend dargelegt. Verf. ist es kürzlich gelungen, aus Kunstharzen Filtermedien zweiter Ordnung herzustellen unter Benützung nur inländischer Rohstoffe. Er verweist auf die empirische Formel:

$$A = E \cdot F,$$

worin bedeuten: A die Anwendungsmöglichkeit eines Filtermediums; E die Elastizität und F die mechanische Festigkeit.

Das neue Material, das auf der Achema gezeigt wurde, wird als Flexolith bezeichnet. Hier ist die Elastizität groß, so daß Schichten von etwa 4 mm Dicke an Stelle von Filtertüchern usw. in den bekannten Filterapparaten eingebaut werden können. Das neue Filtermedium ist ausgesprochen hydrophob, kann aber durch künstliche Eingriffe hydrophil gemacht werden. Die Porenweiten lassen sich weitgehend abstufen, so daß Anwendungen als Filterunterlage oder als Diaphragma möglich sind. Pr.

Bücherbesprechungen.

Colloid Systems. A survey of the phenomena of modern colloid physics and chemistry. By A. von Buzágh. Translated by O. B. Darbishire. Edited by William Clayton. 311 Seiten. (London 1937, The Technical Press Ltd.)

Das vor ca. 2 Jahren in deutscher Sprache erschienene vortreffliche Buch „Kolloidik" von Buzágh's hat bei den englischen Fachgenossen derartiges Interesse gefunden, daß auf Anregung Clayton's eine von O. B. Darbishire musterhaft ausgeführte englische Übersetzung inzwischen erschienen ist. Auch bei den amerikanischen Fachgenossen hat das Buch, wie der Ber. erfahren hat, eine ausgezeichnete Aufnahme gefunden. Die angelsächsischen Fachgenossen haben dabei die Absicht des Buches besser verstanden als einige deutsche Kollegen, die in ihren Besprechungen zwar übereinstimmend die „gute Systematik" lobten, dagegen den Inhalt nicht vollständig genug fanden und gelegentlich lange Listen von Arbeiten geben, die sich nicht in von Buzágh's Buch berücksichtigt gefunden hätten. Indessen liegt letzterem Tadel offenkundig ein Mißverständnis zugrunde, wie aus dem Vorwort des Autors hätte entnommen werden können. In diesem verwahrt sich der Autor ausdrücklich dagegen, ein Kompendium oder Repetitorium der Kolloidik geben zu wollen. Das Buch soll vielmehr eine allgemeine Schau vermitteln über das noch immer heftig wogende Gebiet, und es ist selbstverständlich ein andersartiges und zugleich riskanteres Unternehmen, vom Flugzeug aus eine stürmische Meeresküste zu photographieren, als etwa die Verästelungen eines Flusses mit dem Motorboot zu studieren, es sei denn vielleicht, daß der Fluß ein Amazonas wäre. Allerdings sind heute noch nicht alle Fachgenossen so recht überzeugt von der Notwendigkeit solcher allgemeiner Überblicke, wie sie das von Buzágh'sche Buch anstrebt. Man findet die Meinung vertreten, daß aus der unbestrittenen Tatsache der Zugehörigkeit der Kolloidwissenschaft zur physikalischen Chemie zwangsläufig folgt, daß die Kolloidwissenschaft sich auch in ihren Gesichtspunkten und Methoden den „altbewährten" und „exakten" Gesichtspunkten und Methoden der bisherigen physikalischen Chemie unterordnen möchte und daß zu einer selbständigen oder gar „eigengesetzlichen" Darstellung dieses Kapitels der physikalischen Chemie gar keine Veranlassung vorliege. Vielleicht eignen sich zur Beleuchtung dieser letzteren Fragen einige Ausführungen, die der Unterzeichnete auf Wunsch von Herausgeber und Übersetzer als Vorwort der englischen Ausgabe des von Buzágh'schen Buches mitgegeben hat. Es heißt da u. a.:

„Wir alle stimmen überein, daß die Wissenschaft der Kolloide heute einen neuen Zweig der physikalischen Chemie darstellt, ja vielleicht der Physik und Chemie selbst. Nur der Begriff „neu" wird von verschiedenen Forschern in verschiedenem Sinne aufgefaßt. Einige von uns sind der Meinung, daß die Wissenschaft der Kolloide im Grunde eigentlich nur eine neue Anwendung der alten klassischen Lehren darstellt. Aber andere von uns sind überzeugt, daß der neue Wein die alten gewiß ehrwürdigen Schläuche schon an verschiedenen Stellen gesprengt hat und daß dieser neue Wein eigene und neue Gefäße braucht zur Gärung und Klärung, um künftig einen reinen unvermischten Jahrgang zu ergeben. Der Schreiber bittet um die Erlaubnis, diesen letzteren Gesichtspunkt hier etwas entwickeln zu dürfen.

Die klassische physikalische Chemie von Gibbs, van't Hoff, Arrhenius, Wilhelm Ostwald u. a. teilte die Welt ihrer Untersuchungsobjekte ein in Gleichgewichte und Nicht-Gleichgewichte und in homogene und heterogene Systeme. Diese Einteilung war so fruchtbar, daß sie mehrere Jahrzehnte hindurch die Grundlage der physikalischen Chemie bildete und sich zu einem „Totalitätsanspruch" entwickelte, wie wir heute sagen würden. Das heißt, daß die klassische physikalische Chemie sich überhaupt nicht für Gebilde interessierte, die nicht im Gleichgewicht und die nicht homogene oder heterogene Systeme waren. Wir älteren Kolloidchemiker erinnern uns, immer wieder bei Diskussionen über kolloidchemische Fragen von

unseren physikalisch-chemischen Kollegen plötzlich die Frage zu hören: „Ja, sind denn Ihre Systeme überhaupt im Gleichgewicht?" Wenn wir dann wahrheitsgemäß und (damals) beschämt und leise dies verneinten, so pflegten unsere Kollegen meist mit einem Achselzucken die weitere Diskussion als „unfruchtbar" abzubrechen. Nicht-Gleichgewichte und nicht über allen Zweifel einwandfrei homogene oder heterogene Systeme gehörten nicht zu den Objekten der klassischen physikalischen Chemie.

Dadurch, daß kolloide Systeme nicht in den Rahmen der klassischen physikalischen Chemie paßten, hörten sie aber nicht auf zu existieren, und hörten nicht auf, wichtig zu bleiben und wichtiger zu werden. Daß die meisten kolloiden Systeme nicht Gleichgewichte sind, lehrte uns schon Thomas Graham. Besonders die technische Kolloidchemie zeigt aber, daß z. B. dieser vom Standpunkt der klassischen physikalischen Chemie beklagenswerte Zustand des Ungleichgewichtes oft wesentlich ist für den technischen Wert kolloider und überhaupt disperser Systeme. Wenn ein Stück Brot sich dem Zustande seines physikalisch-chemischen Gleichgewichts nähert, wird es altbacken. Wenn ein Stück Stahl dies tut, spricht man davon, daß es „ermüdet". Wenn eine Emulsion sich zu einem wahren Gleichgewicht zurückfindet, das der klassischen Definition eines heterogenen Systems nach Gibbs entspricht, in einen Zustand nämlich übergeht, „in dem der Anteil der Energie und Entropie, der in den Grenzflächen sitzt, klein ist, verglichen mit dem Anteil Energie und Entropie, der sich im Volum der beiden Phasen befindet" — dann ist diese Emulsion „gebrochen" und technisch als Emulsion nutzlos wie wissenschaftlich uninteressant geworden. Die praktische, aber auch die wissenschaftliche Bedeutung solcher Ungleichgewichte, solcher Systeme, die weder homogen noch heterogen sind, kann nicht geleugnet werden. Was sollten die Kolloidchemiker tun, die sich für diese „ungesetzlichen Phänomene" interessierten, die ihre wissenschaftliche und technische Bedeutung erkannten, gleichzeitig aber feststellen mußten, daß ihre Systeme in wesentlichen Punkten aus dem Rahmen der bisherigen physikalischen Chemie herausfielen?

Jean Perrin sagt einmal mit schöner Klarheit, daß es keinen wissenschaftlichen Begriff gibt, der unbegrenzt gültig bliebe, wenn man sich mehr und mehr von den experimentellen Grundlagen entfernt, auf welchen dieser Begriff ursprünglich aufgestellt wurde. Wir brauchen uns nur an die modernen Diskussionen über die begrenzte Gültigkeit der Kausalgesetze, aufgestellt für makroskopische Systeme, in der Atomphysik zu erinnern, oder auch an das kinetische Perpetuum mobile der Brown'schen Bewegung, um zu erkennen, wie wahr dieser Satz ist. Wenn einige von uns Kolloidchemikern daher versuchten, sich von den klassischen Begriffen der physikalischen Chemie zu emanzipieren, so liegt diesem Unterfangen Not zu Grunde, unter keinen Umständen aber Mangel an Ehrfurcht vor den klassischen Gesetzen. Wenn kolloide Systeme weder homogen noch heterogen im klassischen Sinne sind, gleichzeitig aber alle Übergänge zu diesen beiden Arten von Systemen zeigen, so brauchen wir offenbar einen neuen und allgemeineren Begriff als homogen und heterogen. Hieraus, aus dieser Zwangslage, entstand der Begriff der „dispersen Systeme", der die Stelle nahm der unscharfen, vorläufigen oder in sich widerspruchsvollen Begriffe wie „Pseudo-Lösungen", „mikroheterogene Systeme" usw. Begriffe, die aus wissenschaftlicher Verlegenheit gebildet wurden.

Und wenn nun manche kolloide Flüssigkeiten gelatinieren, spinnen, kleben, sich mit anderen Worten so „nicht-Newtonisch" wie nur denkbar verhalten, so abnorm, daß ein hervorragender Hydrodynamiker einmal ausrief, daß es solche Erscheinungen eigentlich gar nicht geben dürfte — was sollten wir Kolloidchemiker dann anderes tun, als diese Erscheinungen zunächst einmal bescheiden zu beschreiben? So enthält die heutige Wissenschaft der Kolloide einen auffällig großen Anteil an beschreibenden Untersuchungen, Untersuchungen, die gelegentlich als „nur qualitativ" ein bißchen verächtlich von den Vertretern solcher Disziplinen angesehen werden, in denen die Mehrzahl der Variablen schon bekannt ist. Aber Diamanten müssen erst gefunden werden, ehe man sie schleifen kann. Selbstverständlich wollen alle Kolloidchemiker so quantitativ oder so „exakt" arbeiten, als sie es nur können. Aber wir können es in vielen Fällen wegen der völligen Neuartigkeit der Erscheinungen noch nicht, da es meist noch gar nicht die Methoden gibt, mit denen wir unsere frisch gefundenen Diamanten schleifen können. Die Phänomenologie kolloider Systeme ist so ungeheuerlich groß, ganz neuartige Erscheinungen werden jedes Jahr beschrieben, daß auch die Fragen der Ordnung dieses Materials, ihre Systematik, in dieser neuen Wissenschaft notgedrungen eine viel größere Rolle spielen als in den älteren, einfacheren Zweigen der Physik und Chemie.

In diesem Sinne verstehen der Unterzeichnete und der Verfasser des vorliegenden Buches den Gedanken der Selbständigkeit der Kolloidwissenschaft. In keiner Weise soll mit diesem Begriff ein Gegensatz zu den klassischen Lehren ausgesprochen werden. So wenig rot einen Gegensatz darstellt zu blau oder gelb, so wenig stellen wir Kolloidchemiker unsere Gebilde in Gegensatz etwa zu homogenen und heterogenen Systemen, oder in Gegensatz zu dispersen Ionen und zu geladenen Kondensatoren. Wir würden uns nur freuen, wenn für das elektrische Verhalten von Teilchen jeder Größe ähnlich allgemeine Gesetze gefunden würden wie etwa für das kinetische Verhalten von Teilchen aller Größen, das Gesetz von der Gleichheit der mittleren kinetischen Energie, das gültig ist für Moleküle, Mizellen und Sterne. Solange solche allgemeinere Gesetze nicht gefunden sind, glauben wir gleichzeitig wissenschaftlich objektiver und vor allen Dingen wissenschaftlich fortschrittlicher zu verfahren, wenn wir die Erscheinungen des dispersen und difformen Zustandes möglichst ungefärbt von rechts und links beschreiben.

Der Ausgangspunkt des von Buzágh'schen Buches ist also derjenige der Autonomie der Kolloidwissenschaft, Autonomie in dem Sinne, wie ihn der Unterzeichnete voranstehend versucht hat nicht etwa zu entschuldigen, sondern zu erklären." Wo. O.

Die Bleivergiftungsgefahr durch Leitungswasser. Bearbeitung des Materials der Leipziger Bleivergiftungsfälle im Jahre 1930, vom juristischen, hygienisch-medizinischen und chemischen Standpunkt. Herausgegeben und bearbeitet von Rechtsanwalt und Notar Dr. Heinrich Fuchß, Prof. Dr. Hayo Bruns, Prof. Dr. Hugo Haupt. (Dresden u. Leipzig 1938, Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM. 5.—.

Die zahlreichen Fälle von Vergiftungserscheinungen, die in Leipzig im Jahre 1930 durch Genuß bleihaltigen Leitungswassers aufgetreten waren, das seinen

Bleigehalt durch Angriff des Rohrmaterials erhalten hatte, sind noch in ziemlich frischer Erinnerung. Eine Reihe von Schadenersatzprozessen gegen die Stadtgemeinde liefen auf, die schließlich zusammengefaßt unter dem 26. November 1936 durch ein Urteil des Reichsgerichts ihr Ende fanden, wonach auch die Revision der beklagten Stadtgemeinde zurückgewiesen wurde. Damit war sie verpflichtet, den an Bleivergiftung Erkrankten die Schäden zu ersetzen, die sie durch die Krankheit erlitten hatten.

Das 92 Seiten umfassende Buch zerfällt in drei wesentliche Teile, nämlich den juristischen, den hygienisch-medizinischen und den chemischen Teil.

Mit Geschick haben es die Verfasser verstanden, das Prozeßmaterial unter Vermeidung jeder Polemik in sehr anschaulicher und doch knapper Form dem Leser zu erläutern. Die beiden nicht juristischen Teile sind fast monographisch gestaltet und aus diesem Grunde für den Hygieniker und Chemiker von Wert. Hervorzuheben seien aus dem Inhalt folgende Kapitel: Geschichtliche Vorbemerkungen über Bleivergiftungen, Pathogenese der Bleivergiftungen, Klinik der Bleivergiftungen, zur Prophylaxe der Bleivergiftungen durch Trinkwasser, die Chemie der Bleivergiftungen durch Trinkwasser, Löslichkeit des Bleis und seiner Salze, die Rolle des Luftsauerstoffs, freie und Überschußkohlensäure, Karbonathärte und Schutzschichtbildung, geschwefelte Bleirohre und Bleimantelrohre, Methoden der chemischen Untersuchung. Als Schlußkapitel sind noch von den Professoren Bruns und Haupt aufgestellte Richtlinien zur Verhütung von Bleivergiftungen durch Trinkwasser angegliedert, die weitgehende Beachtung verdienen. Von jedem Wasserwerksdirektor möchte deshalb das Buch gelesen werden.

Wenn auch der juristische Teil nur etwa $^1/_5$ des Gesamtinhalts beträgt, so ist er dennoch sehr erschöpfend behandelt und meisterlich bearbeitet. Er besteht aus den Einzelkapiteln: Tatbestand und Einführung, die Zulässigkeit des Rechtsweges, die Aktivlegitimation der Kläger, Rechtsnatur der Vertragsbeziehungen, Art und Umfang der Haftung, das schuldhafte Verhalten im einzelnen, Beweislast, Haftung aus unerlaubter Handlung und Schmerzensgeld, mitwirkendes Verschulden.

Wenn das Material der Leipziger Bleischädigungsprozesse in dem vorliegenden Buch der Öffentlichkeit zugänglich gemacht wurde, so lag der Grund hierfür in dem Bestreben, fernerhin die Gefährdung der Volksgesundheit durch Blei, das aus bleihaltigem Leitungsmaterial durch aggressive Wässer in Lösung kommt, nach Möglichkeit zu verhindern. Und um deswillen ist das Erscheinen des Buches eine durchaus zu begrüßende Tat. Dr. Friese.

Fermente, Hormone, Vitamine, und die Beziehungen dieser Wirkstoffe zueinander. Von R. Ammon und W. Dirscherl. 451 Seiten mit 71 Abbildungen und 41 Tabellen. (Leipzig 1938, Georg Thieme.) Preis geh. RM 30.—, geb. RM 32.—.

Gegenüber den bisherigen Werken über Wirkstoffe stellt das vorliegende etwas durchaus Neues dar. Schon die Tatsache, daß beide Verfasser zugleich Chemiker und Mediziner sind, bürgt dafür, daß die wichtigsten Seiten des Wirkstoffproblems, nämlich die chemische und die medizinische, gleichmäßig zu ihrem Recht kommen. Während früher Fermente, Hormone und Vitamine in Forschung und Lehre mehr oder weniger für sich behandelt werden mußten, tritt seit einigen Jahren immer stärker der Gedanke in den Vordergrund, daß erst die Kenntnis von den Beziehungen der Wirkstoffe zueinander uns ein vollständiges Bild von ihrer Bedeutung für den lebenden Organismus geben kann. Diesem Bedürfnis kommt das Buch von Ammon und Dirscherl entgegen. Um eine feste Grundlage zu schaffen, mußte selbstverständlich auch hier der überwiegende Teil einer Besprechung der einzelnen Stoffe und ihrer Wirkungen gewidmet sein. Im letzten Abschnitt finden wir dann im Zusammenhang die gegenseitigen Einflüsse der Fermente, Hormone und Vitamine geschildert.

Wir lernen daraus, daß sämtliche denkbaren Kombinationen auch wirklich schon untersucht worden sind, nämlich: Beziehungen zwischen verschiedenartigen Fermenten, Fermenten und Hormonen, Fermenten und Vitaminen, ferner zwischen verschiedenartigen Hormonen, Hormonen und Vitaminen und endlich Beziehungen der Vitamine zueinander.

Für eine zukünftige zweite Auflage sei darauf hingewiesen, daß der große praktische Wert des Buches für die Forschung noch wesentlich gesteigert werden könnte, wenn ein Schrifttumsverzeichnis angegliedert würde. Bei einer Beschränkung auf die wichtigsten Arbeiten würde dadurch der Umfang des Buches nicht allzusehr anwachsen.

Langenbeck (Greifswald).

Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. Herausgegeben von L. Ruzizka (Zürich) und W. Stepp (München). Band I. Mit einem Vorwort von Sir Frederic Gowland Hopkins. 470 Seiten. (Leipzig 1938, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H.) Preis geh. RM 33.—, geb. RM 34.—.

Es ist bezeichnend für die gegenwärtige Lage der Naturwissenschaften, daß sich neben der notwendigen Spezialisierung ein immer zunehmendes Bedürfnis nach Zusammenfassung und gegenseitiger Befruchtung der Wissenszweige geltend macht. Auf dem Gebiete der biologischen Chemie sind die „Ergebnisse der Enzymforschung" diesem Bestreben zuerst entgegen gekommen und jetzt folgen in dem gleichen Verlag die „Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung", deren 1. Band nunmehr vorliegt. Enzym- und Vitaminlehre sind heute nicht mehr streng zu trennen, seitdem man einige Vitamine als Bestandteile von Fermentsystemen erkannt hat. Man könnte deshalb fragen, ob eine gesonderte Zusammenfassung der Vitamin- und Hormonforschung gerechtfertigt ist, oder ob es nicht besser wäre, etwa die „Ergebnisse der Enzymforschung" entsprechend zu erweitern und die anderen Gebiete mit hineinzunehmen. Ein Blick in den vorliegenden Band zeigt aber, daß eine so weitgehende Vereinheitlichung heute noch nicht möglich ist. Vor allem ist die Methodik zu verschieden. Der Vitamin- und Hormonforscher ist bei der Durchführung seiner Testversuche im wesentlichen auf Tierexperimente angewiesen, während Reagenzglasversuche, die in der Enzymchemie die Regel sind, nur ganz selten eindeutige Auskunft über den Gehalt einer Substanz an Wirkstoff geben. Anderseits ist die reine Chemie der Vitamine und Hormone schon weiter gediehen als die der viel komplizierteren Enzyme. So wird es von vielen Seiten auf das lebhafteste begrüßt werden, daß nun ein jährlich erscheinendes Werk geschaffen worden ist, in dem der Mediziner wie der Biologe und Chemiker eine Darstellung vom augenblicklichen Stande der Vitamin- und Hormonforschung aus der Feder der beteiligten Forscher finden

kann. Einige bekannte deutsche Chemiker, deren Namen man unter den Verfassern vermißt, werden hoffentlich in späteren Bänden zu Worte kommen.

Ähnlich wie bei den „Ergebnissen der Enzymforschung" ist an dem Grundsatz festgehalten worden, die ausländischen Mitarbeiter in ihrer eigenen Sprache schreiben zu lassen.

Zu dem ersten Band hat F. G. Hopkins ein geschichtlich sehr interessantes Vorwort geschrieben. Da eine Besprechung im einzelnen zu weit führen würde, können nur die Verfasser und Überschriften der Beiträge genannt werden:

E. Glanzmann, Bern: Die wichtigsten Vitaminprobleme beim Kind. A. Girond, Paris: Repartition de la vitamine C dans l'organisme. R. L. Stehle, Montreal: The chemistry of the hormones of the posterior lobe of the pituitary gland. C. A. Elvehjem, Madison: The B-vitamins, except B_1 and the flavins. H. v. Euler, Stockholm: Bedeutung der Wirkstoffe (Ergone), Enzyme und Hilfsstoffe im Zellenleben. W. Berblinger, Jena: Die Wechselbeziehungen zwischen Hypophyse und Keimdrüsen. R. R. Williams, New York: Chemistry of vitamin B_1 (Thiamin). H. Guggisberg, Bern: Vitamine und Fortpflanzung. T. Reichstein, Zürich: Chemie des Cortins und seiner Begleitstoffe. M. W. Goldberg, Zürich: Die Chemie der männlichen Sexualhormone. G. F. Marrian, Toronto: The chemistry of oestrogenic hormons.

Langenbeck (Greifswald).

Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Ein Hilfsbuch zur Einführung in das Arbeiten mit Gasen für Chemiker und Physiker. Von Dr. Alfons Klemenc, Prof. a. d. Techn. Hochschule, Privat-Doz. a. d. Universität Wien. 215 Seiten mit 80 Abbildungen im Text. (Leipzig 1938, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis RM 14.80, geb. RM 16.80.

Chemiker aller Richtungen operieren heute viel mit Gasen und sind stark am Umgang mit diesen wie an deren Reindarstellung interessiert. Daher kommt das Buch von Klemenc, dessen wesensverwandte, gegenwärtig mehr oder weniger überholte Vorgänger — erinnert sei an die bekannten Monographien von M. W. Travers, von L. Moser u. a. — vom Verf. ausdrücklich im Vorwort genannt werden, großen bestehenden Bedürfnissen entgegen.

Im I. Teil behandelt der Autor nach allgemeinerem Gesichtspunkt Gasherstellung, Reinheitsgrad, Reinigungsmethoden ohne und mit Kondensation, Aufspeicherung, Kryostaten usw. Aus den umfänglichen bis heute gewonnenen experimentaltechnischen Erfahrungen kann dieser Abschnitt des Buches nur eine begrenzte Auswahl unter knappster Erläuterung wiedergeben und muß betreffs aller Einzelheiten auf die Originalliteratur verweisen. Immerhin wäre selbst in diesem Rahmen ein noch näheres Eingehen, etwa auf die heute gebräuchlichen Pumpen und auf manche bewährte Thermostaten- und Kryostatenformen erwünscht gewesen.

Im II. (speziellen) Teil werden Darstellung und Reinigung einzelner Gase beschrieben, wobei nicht nur alle häufiger gebrauchten Gasarten in begrüßenswerter Ausführlichkeit und unter eingehenden Literaturangaben Berücksichtigung finden, sondern auch auf seltener dargestellte, z. B. alle möglichen gasförmigen Fluorverbindungen, und vor allem, soweit heute bekannt, auf die den Wasserstoffverbindungen analogen Deuteriumabkömmlinge hingewiesen wird.

Die wohlausgestatte, gut bebilderte, leider nicht allzu billige Monographie wird sich in chemischen wie in physikalischen Laboratorien, sei es als Ratgeber, sei es als Wegweiser zur Originalliteratur, als sehr nutzbringend und wertvoll erweisen.

Heinrich Menzel (Dresden.)

Katalyse und Determinismus. Ein Beitrag zur Philosophie der Chemie. Von Alwin Mittasch. IX, 203 Seiten mit 10 Abb. (Berlin 1938, Julius Springer.) Preis RM 9.60.

Mittasch neigt in diesem Buch noch mehr zum Philosophischen als in den früheren. Driesch ist neben Kant der am meisten genannte. Und wie Driesch betont er immer wieder die bekannten Schwierigkeiten der mechanischen, physikalischen und chemischen Deutung von Lebensvorgängen. Die Leistungen der Kolloidchemie werden zwar oft hervorgehoben, aber kaum zu einem Aufbauversuch herangezogen. Trotzdem hat das Buch auch Wert für Mutigere, die es als sehr reiche Zitatensammlung benutzen.

Zur Beschleunigung und Änderung der Richtung der Reaktion kommt nun auch noch die Bildung besonderer Strukturen („Formkatalyse").

Am liebsten möchte Mittasch, wie es 1923 schon Döbereiner tat, alle Katalyse durch chemische Zwischenreaktionen deuten. Thermische und elektrische Deutungen kämen nicht in Betracht. Adsorption sei bei der heterogenen Katalyse zwar notwendig, aber nicht das Wesentliche. Die Keimwirkungen auf übersättigte Lösungen, die in den früheren Büchern eine größere Rolle gespielt haben, seien nur als eine Vorstufe der Katalyse zu betrachten. Da überrascht es, daß er auch jene Reaktionsbeschleunigung zur Katalyse rechnet, die durch Dispersitätserhöhung infolge der Anwesenheit eines Emulgators herbeigeführt wird.

Da mehrfach vom periodischen Verlauf in nichtlebenden und lebenden Gebilden die Rede ist, so wäre an jener Stelle Gelegenheit gewesen, auf den Ursprung einer Periodizität hinzuweisen, wo die Veränderung von 10000 bis 100000 Molekülen durch ein zellatmungsaktives Eisenatom in einer Sekunde beschrieben wird. Denn das ist ein ebenso häufiges Pendeln von der Ferro- in die Ferristufe und zurück. Und ebensooft sind die Platzwechsel, auf die Mittasch so großen Wert legt.

Im Gebiet der Gene legt sich der Chemiker Mittasch weniger Hemmungen auf, wie man sie beim Philosophen erlebte: Gene wirken letzten Endes immer durch chemische Vorgänge. Mit Staudinger nimmt er an, daß es sich um Makromoleküle von 10^6 bis 10^9 Atomen handelt. [Moleküle dieser Größe, mit einem Molekulargewicht von 300 Millionen, hat kürzlich J. H. Northrop (J. gen. Physiol. **21**, 335, 1938) bei Bakteriophagen gefunden.] Diese Fülle bringt praktisch unbegrenzte Variabilitätsunterschiede. Mittasch erwähnt dabei den Befund von Dehlinger, wonach bei der Martensitbildung die Bewegungen vieler gleichartiger Atome durch die Bewegungen weniger einzelner Atome gelenkt werden können. Der Sprung eines Atoms bedingt das Umklappen einer ganzen Netzebene. Das dient als Modell für die Mutation von Genen, die als Gebilde mit kristallähnlicher Wiederholung identischer Atomverbände aufgefaßt werden. Im Zusammenhang mit den Verstärkerwirkungen im Organismus erwähnt er sogar die „physikalische Theorie" von Timoféeff: Ein einziger Treffer genügt zur Anregung eines Ionenpaares im Makromolekül des Gens und damit zur Mutation. — Diese Zusammenfassung über die

Gene ist wohl deshalb erlaubt, da die Einzelheiten des eigentlich Zusammengehörenden bei Mittasch gewöhnlich an verschiedenen Stellen gesucht werden müssen. R. E. Liesegang.

Physikalisches Praktikum. Von Wilhelm H. Westphal. VIII, 335 Seiten mit 101 Abbildungen und 6 graphischen Tafeln. (Braunschweig 1938, Friedr. Vieweg & Sohn.) Preis RM 8.—, geb. RM 9.60.

Dieses Buch stellt eine sehr wertvolle, zusammenfassende Darstellung aller jener physikalischen Praktikumsaufgaben dar, die den eisernen Bestand jedes Hochschulpraktikums bilden sollten. Bei keiner Aufgabe fehlt die vollständige rechnerische Durchführung eines Beispiels, dessen Ergebnis stets durch eine Fehlerrechnung auf seine Zuverlässigkeit hin überprüft wird. Für jeden, der vor die Aufgabe gestellt wird, ein physikalisches Praktikum einzurichten, ist das Werk ein unersetzlicher Leitfaden. Es sollte in der Hand keines Naturwissenschaftlers fehlen, der als Lehrender physikalische Kenntnisse zu vermitteln hat.
Teichmann.

Lehrbuch der chemischen Technologie. Von H. Ost. 19. Aufl., bearbeitet von Berthold Rassow. 941 Seiten mit 359 Abb. u. 13 Tafeln. (Leipzig 1936, Verlag von Dr. Max Jaenicke.) Preis geb. RM 19.80.

Der „Ost" braucht wohl keine Empfehlung mehr. Generationen von Chemikern wurden an Hand dieses Lehrbuches in die chemische Technologie eingeführt, und wenn jetzt ein so bewährter Lehrer wie Rassow die Herausgabe fortsetzt, so bürgt dies dafür, daß nicht nur das Alte, Gute beibehalten worden ist, sondern das Lehrbuch auch auf den heutigen Stand der Technik gebracht wurde. Erfreulich ist, daß die Kolloidchemie bereits ihre Würdigung findet und lesenswerte, wenn auch nur kurze Hinweise auf diesen Zweig der Technik sich finden: so zur Herstellung kolloider Lösungen, aktiver Kohle u. a. m.

Inzwischen ist bereits die 20. Auflage überraschend schnell erschienen, die schon statistische Zahlen des Jahres 1937 enthält. Auch einige neue Abschnitte (Biologische Eiweiß-Synthese, Organische Farbstoffe und ihre Komponenten als Heilmittel, Vitamine, Hormone, Auxine) sind hinzugekommen. Reitstötter (Berlin).

Patent-Teil.

Herausgegeben von Patentanwalt Dr. phil., Dr. techn., Dipl.-Ing. J. Reitstötter, Berlin-Steglitz.

Neue Wege und Verfahren in der Lederfärberei.

Von Dr. Gerhard Otto, I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingegangen am 6. Februar 1938.)

Die letzten Jahre haben eine außerordentliche Vertiefung unserer Kenntnisse über die Vorgänge beim Färben von Leder gebracht. Gleichzeitig sind zahlreiche Verfahren bekannt geworden, die das Färben von Leder oder die Herstellung von dafür geeigneten Farbstoffen und Hilfsmitteln zum Gegenstand haben. Ohne Zweifel hat die neu gewonnene Kenntnis der theoretischen Grundlagen die Praxis der Lederfärbung stark befruchtet. Es ist daher notwendig, sich zunächst über diese Grundlagen ins Bild zu setzen, will man sich ein Urteil über Wert und Ziel der verschiedenen Verfahren machen. Der nachfolgenden Zusammenstellung der im letzten Jahrzehnt veröffentlichten Verfahren ist daher eine Einleitung vorangestellt, die dem Leser die gegenwärtigen Vorstellungen über den Chemismus der Lederfärberei vermitteln soll. Es folgt eine Aufstellung der im Schrifttum während dieses Zeitraums erschienenen Mitteilungen über die Praxis der Lederfärberei, der sich die Beschreibung der veröffentlichten Patente anschließt.

I. Theoretische Grundlagen der Lederfärberei.

Die Hautfaser hat mit anderen tierischen Fasern den amphoteren Charakter gemeinsam. Wie Wolle oder Seide vermag sie Säuren und Basen zu binden, und wie Wolle bindet sie 0,08 Grammäquivalente Säure auf 100 g trockene Fasersubstanz. Durch die Aufnahme pflanzlicher Gerbstoffe wird das Säurebindevermögen nicht beeinflußt (1). Da pflanzlich gegerbtes Leder mit sauer ziehenden Farbstoffen in der Regel erst bei Säurezusätzen deutlich angefärbt wird, hat es von jeher viele Autoren gegeben, die sich für eine rein chemische Auffassung dieses Vorganges einsetzten (2). Dafür sprachen auch Versuche an Hautkollagen (3), die zeigten, daß dieses bei p_H-Werten unterhalb seines für p_H 4,8 bis 5,0 bestimmten isoelektrischen Punktes sich mit sauren Farbstoffen, bei darüber liegenden p_H-Werten mit basischen Farbstoffen verbindet.

Immerhin konnten diese Ergebnisse auch im Sinne kolloidchemischer Vorgänge durch die verschiedene Ladung des Substrates gedeutet werden. Anderseits hatten Versuche mit gelösten Proteinen (Gelatine) gezeigt, daß diese sich mit Farbsäuren titrieren lassen, wobei annähernd 0,1 Grammäquivalent verschiedener Farbsäuren notwendig war, um 100 g Gelatine aus ihrer Lösung zu fällen (4). Dieses Ergebnis im homogenen System sprach sehr für die chemische Auffassung und wurde durch Versuche an Hautsubstanz bestätigt, die auch hier im heterogenen System eine nach stöchiometrischen Regeln verlaufende Gesetzmäßigkeit aufzeigten und zu denselben Äquivalenzzahlen führten. An Wolle waren die gleichen Beobachtungen gemacht worden (1). Gleichwohl gibt es auch heute noch eine Reihe von Autoren, die die Färbung tierischer Fasern mit sauren Farbstoffen als einen Adsorptionsvorgang deuten (5), wobei sie sich besonders auf Beobachtungen stützen, die mit kolloid gelösten Farbstoffen, weiter beim Vergleich verschiedener Wollen, sowie unter Heranziehung oberflächenaktiver Substrate ohne chemisches Reaktionsvermögen gemacht wurden. Diese Anschauung schien durch eine Reihe von Beobachtungen, besonders an Chromleder, eine Stütze zu finden. Man stellte fest, daß auch hier anscheinend der Dispersitätsgrad der Farbstoffe für die Art der Anfärbung und die Aufziehgeschwindigkeit von wesentlicher Bedeutung ist. Es wurde daher auch versucht, auf die beobachteten Vorgänge der Aufnahme saurer und substantiver

Farbstoffe die Adsorptionsisotherme in Anwendung zu bringen (6). Dabei wurde festgestellt, daß die Beziehung

$(A/m) = k \cdot \gamma^{1/n}$ und $\log (A/m) = \log k + 1/n \log \gamma$,

worin A aufgenommener Farbstoff, m Menge des Leders und γ Konzentration des Farbstoffes in der Flüssigkeit nach der Einwirkung in der Regel nur innerhalb sehr enger Konzentrationsgrenzen Gültigkeit besitzt. Die Forderung, daß die Werte für A/m sich im logarithmischen Netz zu einer Geraden ordnen, war nur bei längerer Einwirkung eines substantiven Farbstoffes erfüllt. Sauer ziehende Farbstoffe zeigten auch bei längerer Einwirkung ein oder zwei Knickpunkte im Adsorptionsdiagramm, wobei die Anfangsäste der Kurven in der Regel steiler verliefen als die Kurvenabschnitte für die höheren Konzentrationen.

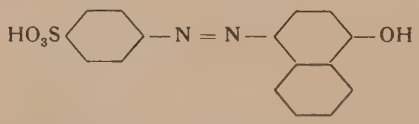
Bei dem untersuchten substantiven Farbstoff war 1/n praktisch = 1,0, die Glütigkeit des Henryschen Gesetzes und das Bestehen einer festen Lösung des Farbstoffes in der Lederfaser konnte angenommen werden. Dagegen wurden für die Anfangsäste der Diagramme für die untersuchten sauren Farbstoffe in der Regel 1/n-Werte über 1,0 festgestellt, die auf chemische Reaktionen hinweisen. Wie wenig aufschlußreich aber derartige Untersuchungen an dem komplizierten System des Chromleders sind, zeigte die Verfolgung des zweifellos rein chemischen Vorgangs der Entsäuerung des Chromleders mit Natriumbikarbonat, bei welchem ebenfalls eine weitgehende Gültigkeit der Exponentialgleichung festgestellt wurde und auffallenderweise 1/n wesentlich unter 1,0 lag. Hatten diese Ergebnisse gezeigt, daß wenigstens für substantive Farbstoffe Adsorptionsvorgänge wahrscheinlich sind, so erwiesen wieder andere Arbeiten, daß die Vorgänge beim Färben tierischer Fasern mit substantiven Farbstoffen denjenigen mit sauer ziehenden sehr ähnlich und in erster Linie valenzchemischer Natur sind (7). Auch für die freie Säure eines substantiven Farbstoffes wurde die gleiche Höchstaufnahme durch Hautsubstanz festgestellt wie für Farbsäuren saurer Farbstoffe (8). Erschien so der Grenzfall einer vollständigen Absättigung des Färbegutes mit Produkten, die sich als gefärbtes Anion mit der Faser verbinden, eindeutig als Salzbildung zwischen diesem Anion und den basischen Gruppen der Haut, so ergaben sich sofort Schwierigkeiten, wenn man die Partner in den für den Fall der praktischen Färbung in Betracht kommenden Mengenverhältnissen miteinander reagieren ließ. Es gelang, die Unstimmigkeiten durch die Annahme von Membrangleichgewichten in dem heterogenen System Proteingel Farbsäurelösung zu beseitigen (9). Man muß dabei ein Verteilungsverhältnis

$$R = \frac{\text{Farbsäureanionen im Proteingel}}{\text{Farbsäureanionen in der Lösung}} = 1 + \frac{C_1}{C_2 + C_3}$$

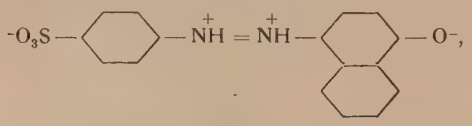
annehmen, wobei C_1 die Wasserstoffionenkonzentration im Proteingel, C_2 in der Lösung und C_3 die Konzentration der Farbsäure bzw. der zusätzlichen Anionen in der Flotte bedeutet.

Beobachtungen bei der praktischen Färbung von Chromleder waren Anlaß zu Untersuchungen über den Einfluß des chemischen Aufbaues der Farbstoffe auf ihr färberisches Verhalten auf Leder. Mit manchen Farbstoffen erhält man auf dieser Lederart satte und gedeckte Oberflächenfärbungen, andere Farbstoffe dringen stark in das Lederinnere ein, manche färben es vollständig durch, wobei ein- bzw. durchfärbende Farbstoffe entsprechend leer an der Oberfläche färben (10). Es zeigte sich, daß die alte Vorstellung nicht richtig ist, wonach alle substantiven Farbstoffe oberflächlich färben und alle sauren Farbstoffe ein- oder durchfärben. Man fand, daß manche substantiven Farbstoffe ebenfalls befähigt sind einzufärben, anderseits viele sauren Farbstoffe Oberflächenfärber sind (11). Es konnte festgestellt werden, daß im allgemeinen nur Farbstoffe von verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht befähigt sind, Chromleder ein- bzw. durchzufärben, daß aber auch höhermolekulare Farbstoffe diese Eigenschaft besitzen, wenn sie eine genügende Zahl stark negativer Gruppen, beispielsweise Sulfogruppen tragen. Je stärker der negative Charakter eines Farbstoffes, d. h. je stärker dissoziiert die Farbsäure ist, desto größer ist das Durchfärbevermögen. Eigenartigerweise gilt diese Gesetzmäßigkeit nur für Chromleder, nicht aber für pflanzlich gegerbte Leder (12). Es war daher notwendig, den Einfluß der Gerbstoffe auf die Färbbarkeit des Leders mit anionischen Farbstoffen zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß die Gegenwart der Chromverbindungen der Hautsubstanz ein erhöhtes Aufnahmevermögen für saure und substantive Farbstoffe verleiht (13). Pflanzliche Gerbstoffe lassen, wie bereits erwähnt, das maximale Bindevermögen unverändert, haben jedoch einen Einfluß auf die Beständigkeit der Bindung bzw. auf die Geschwindigkeit der Aufnahme und das Durchdringungsvermögen der Farbstoffe (12). Diese Beziehungen zwischen der Gerbart des Leders und seinem färberischen Verhalten liefern den Schlüssel für ein tiefer gehendes Verständnis der Färbevorgänge und bedürfen daher einer etwas eingehenderen Darstellung.

Läßt man Lösungen freier Farbsäuren in verschiedenen Konzentrationen auf Hautsubstanz einwirken, so kann man eine bestimmte Konzentration ermitteln, bei welcher gerade noch die maximale Absättigung der Hautsubstanz mit Farbsäure erfolgt, alle darüber liegenden Konzentrationen führen zur gleichen Farbstoffaufnahme, darunter liegende Konzentrationen zu geringeren Mengen aufgenommener Farbstoffe. Es zeigte sich bald, daß es in den meisten Fällen nicht notwendig war, so hohe Farbsäurekonzentrationen zu wählen, wie sie sich aus dem angegebenen Verteilungsverhältnis nach Donnan ergeben. Der daraus errechnete p_H-Wert für diese notwendigen Grenzkonzentration ist 1,3 und hat nur für sehr stark dissoziierte niedrigmolekulare Farbsäuren Gültigkeit. Je mehr die negative Ladung im Verhältnis zur Molekülgröße des Farbstoffs abnimmt, aus desto verdünnteren Lösungen wird noch die Sättigung erreicht, d. h. bei desto höheren Grenz-p_H-Werten (11, 12). Diese zuerst für das Färben von Leder erkannten Gesetzmäßigkeiten fanden sich auch für die Färbung von Wolle mit sauren Farbstoffen bestätigt und haben wohl allgemeine Gültigkeit für die tierische Faser (14). Es entsteht die Frage nach den Kräften, die dieses gesteigerte Aufziehvermögen bei höhermolekularen, weniger stark mit negativierenden Gruppen beladenen Farbstoffen bewirken. Farbstoffe mit niedrigen Molekulargewichten sind bei Gegenwart stark negativer Gruppen im allgemeinen homöopolarer Natur. Je größer das Farbstoffmolekül ist, desto mehr ist jedoch besonders bei Azofarbstoffen mit dem Auftreten positiver Ladungen zu rechnen, die Farbstoffe bekommen heteropolaren Charakter. Bereits ein so einfacher Azofarbstoff wie das α-Naphtholorange:



kann als Zwitterion aufgefaßt werden:



wofür manche seiner Reaktionen sprechen (15). Bei Dis-, Tris- und Polyazofarbstoffen liegen derartige Möglichkeiten zur Ausbildung eines heteropolaren Charakters in gesteigertem Maße vor. So muß man bei vielen Farbstoffen lokalisierte bald positive, bald negative Ladungen annehmen. Das gleiche gilt aber auch für das Molekül der tierischen Faser. Zwischen Faser und Farbstoff werden mit zunehmender Heteropolarität der letzteren in immer steigendem Maße Restvalenzkräfte wirksam werden, die die Hydrolyse der gebildeten Salze erschweren, eine gesteigerte Affinität der Farbstoffe zur Faser erzeugen und damit im Falle der Lederfärbung dem tiefen Eindringen des Farbstoffs in das Leder entgegenwirken.

Eine Stütze findet diese Vorstellung an den Erscheinungen beim Färben pflanzlich gegerbter Leder. Hierbei beobachtet man, daß gerade hochmolekulare heteropolare Farbstoffe, als welche die meisten substantiven Farbstoffe betrachtet werden müssen, ein auffallendes Durchdringungsvermögen besitzen, im Gegensatz zu ihrem färberischen Verhalten auf Chromleder und ungegerbter Hautsubstanz. Macht man sich aber klar, daß bei der pflanzlichen Gerbung die mit zahlreichen schwach negativen Gruppen versehenen als Polyoxybenzole aufzufassenden Naturgerbstoffe in Wechselwirkung mit denjenigen Gruppen der Hautfasermoleküls getreten sind, die schwach positive Ladung tragen, so wird es wahrscheinlich, daß durch diesen Vorgang der heteropolare Charakter des Fasermoleküls stark beeinträchtigt wird. Damit schwinden die Möglichkeiten für das Auftreten der Restvalenzkräfte zwischen Faser und heteropolarem Farbstoff, dieser zeigt mehr oder minder das Verhalten eines homöopolaren Farbstoffs (12). Eine besondere Stellung nehmen solche amphoteren Farbstoffe ein, bei denen in einem verhältnismäßig kleinen Molekül eine stark negative und eine stark positive Ladung einander gegenüber stehen. Derartige Farbstoffe sind beispielsweise sulfurierte Triphenylmethanabkömmlinge. Sie verhalten sich beim Färben von Chromleder wie starke Säuren, neigen dementsprechend dazu durchzufärben. Beim Färben des entsprechend den obigen Vorstellungen vorwiegend als Anion reagierenden pflanzlich gegerbten Leders dagegen verhalten sich diese amphoteren Farbstoffe wie basische, liefern daher satte Oberflächenfärbungen (11). Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß auch die gerade für die Zwecke der Lederfärberei besonders häufig empfohlenen Metallkomplexverbindungen von Azofarbstoffen amphoteren Charakter tragen (16). Man muß für diese Farbstoffe zweierlei Möglichkeiten der Bindung an die tierische Faser annehmen, einmal die Salzbildung der Sulfogruppe bzw. der Sulfogruppen mit den basischen Gruppen der Faser, zum anderen eine komplexe Bindung, die über das Metallatom geht und bei welcher Gruppen des Fasermoleküls in die innere Sphäre des Metallatoms eintreten. Während die Salzbildung durch p_H-Erniedrigung ohne Einschränkung begünstigt wird, hat die Komplexbildung ein p_H-Optimum, das etwa zwischen 3 und 4 liegt. Die Affinität derartiger Farbstoffe zur tierischen Faser geht daher bei Unterschreitung dieser Wasserstoffionenkonzentration zurück, worauf es beruht, daß Zusatz steigender Säuremengen beim Färben mit dieser Farbstoffklasse das Egalisiervermögen fördert (17). Diese Wirkung ist besonders deutlich bei Metallkomplexverbindungen von Monoazofarbstoffen, die nur eine stark negative Gruppe (z. B. Sulfogruppe) tragen. Sie tritt zurück, sobald mehrere Sulfogruppen vorhanden sind, sowie bei Metallkomplexverbindungen von Dis-, Tris- und Polyazofarbstoffen, die bezüglich ihrer Affinitätsverhältnisse den metallfreien Farbstoffen ähnlich sind (16).

Neben sauren, substantiven und Metallkomplexfarbstoffen haben basische Farbstoffe heute für das Färben von Leder nur noch geringe Bedeutung, was auch schon dadurch deutlich wird, daß im vergangenen Jahrzehnt kaum ein Verfahren bekannt geworden ist, das die Verwendung basischer Farbstoffe für diesen Zweck beansprucht. Auch für sie muß die Bindung an die tierische Faser durch Hauptvalenz angenommen werden (18). Mit Ledern, die pflanzliche oder synthetische Gerbstoffe enthalten, reagieren basische Farbstoffe außerdem durch Lackbildung, wodurch sehr oberflächliche satte Färbungen erhalten werden, zugleich aber die Erzielung einer genügenden Gleichmäßigkeit erschwert wird.

II. Praxis der Lederfärberei.

Die mitgeteilten Grundlagen über das Wesen der Vorgänge beim Färben von Leder erklären die große Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration in der Färbeflotte bzw. an dem zu färbenden Leder. Bei der Färbung pflanzlich gegerbter Leder erhält man die vollsten Färbungen bei p_H-Werten der Flotte zwischen 2 und 3. Für Leder, die mit Pyrogallolgerbstoffen hergestellt sind, müssen p_H-Werte unter 3 und damit die Verwendung von Mineralsäuren vermieden werden, da die Leder sonst am Licht stark nachdunkeln (19). Für die Färbung von Chromleder mit sauren Farbstoffen wird p_H 3,4 als günstigster p_H-Wert angegeben, für die Färbung mit substantiven Farbstoffen p_H 4,5 (2). Anderseits schwanken die p_H-Werte der Lösungen saurer und substantiver Farbstoffe innerhalb weiter Grenzen. Es empfiehlt sich daher die Verwendung von einheitlichen Spezialfarbstoffen, die die Erfordernisse der Lederfärberei berücksichtigen. Viele Farbstoffe ändern nicht nur das Aufziehvermögen mit dem p_H-Wert, sondern auch den Farbton. Darunter fallen auch die billigen Chromlederschwarzmarken (21). Für den Ausfall von Chromlederfärbungen ist im übrigen der p_H-Wert der Farbflotte weitaus weniger von Einfluß als der Entsäuerungsgrad des Chromleders. Dem Arbeitsgang der Entsäuerung oder „Neutralisation" des Chromleders muß große Beachtung geschenkt werden (22). Die für diesen Zweck in Verwendung stehenden Alkalien wie Borax, Bikarbonate, Soda, Schlämmkreide, Natriumphosphat usw. wirken recht verschieden auf das Leder ein, bewirken zum Teil eine oberflächliche, zum Teil eine mehr durchgreifende Entsäuerung (23). Erstrebenswert ist eine Entfernung der störenden Säuremengen unter möglichst milden Bedingungen, weshalb ein

Puffergemisch aus Soda und Ammonchlorid vorgeschlagen wurde (24). Bei Anwendung äquivalenter Mengen von Neutralisationsmitteln wurden bei Borax die niedrigsten, bei Natriumbikarbonat mittlere und bei Anwendung des vorstehenden Puffergemisches die höchsten p_H-Werte gewonnen als Durchschnittswerte aus dem Chromleder. Es ist dabei zu beachten, daß beim Neutralisationsvorgang naturgemäß die Außenschichten des Chromleders zuerst entsäuert werden, derart, daß ein p_H-Gefälle nach der Innenschicht zu entsteht. Dieses Gefälle ist um so steiler, je stärker dissoziierte Alkalien zur Anwendung gelangt sind. Im gleichen Maße steigt die Gefahr, daß die empfindliche Narbenschicht des Leders schon durch Alkali geschädigt wird, ehe eine ausreichende Durchschnittsentsäuerung erreicht ist. Auch das im Entsäuerungsmittel vorliegende Anion scheint von Einfluß auf das technische Ergebnis der Neutralisation und das färberische Verhalten des Leders zu sein (25).

Ist das Chromleder durch den Vorgang der Entsäuerung für die Färbung vorzubereiten, so bedarf pflanzlich gegerbtes Ledet eines gründlichen Aufwalkens mit Wasser oder geeigneten Netzmitteln, gegebenenfalls wird es mit Alkalien leicht entgerbt und mit solchen Gerbstoffen, die sich färberisch besonders günstig verhalten, nachgegerbt (26). Eine derartige Nachgerbung mit pflanzlichen oder besonders synthetischen Gerbstoffen kommt auch für Chromleder in Frage, das mit basischen Farbstoffen gefärbt werden soll (27). Beim Färben von Chromleder und pflanzlich gegerbten Ledern ist die Beschaffenheit des Wassers zu prüfen. Nachteilig sind neben allen Härtebildnern vor allem Verunreinigungen mit Eisenverbindungen, die trübe Farbtöne erzeugen. Weiter ist auf die Auswahl der geeigneten Rohware für den beabsichtigten Farbton größter Wert zu legen, eine sorgfältige Sortierung des Rohmaterials ist für die Gleichmäßigkeit des Ausfalls der Partien entscheidend (28). Während sich für die Färbung von Chromleder das Walkfaß als geeignete Apparatur durchgesetzt hat, wird für pflanzlich gegerbte Leder eine mit Doppelwandung versehene heizbare Haspel empfohlen, die ein besonders gleichmäßiges Färben erlauben soll (29). Weiter wird für diese Lederart empfohlen, die Menge des anzuwendenden Farbstoffes auf die Fläche des zu färbenden Leders zu beziehen, wobei man gewöhnlich mit 2 g Farbstoff pro Quadratfuß rechnen könne. (30). Färbungen dieser Leder mit basischen Farbstoffen werden gleichmäßiger durch eine Vorbehandlung mit Metallsalzen, insbesondere Kupfersalzen (31). Die an Lederfärbungen zu stellenden Echtheitsforderungen unterscheiden sich stark von den für Textilwaren verlangten (32). Lichtechtheit ist besonders für Portefeuilleleder wichtig, die Anforderungen bleiben jedoch im allgemeinen niedrig (33). Alkalische Fettemulsionen, mit denen die gefärbten Leder behandelt werden, können Ursache von Farbtonaufhellungen sein. Es empfiehlt sich bei ihrer Verwendung nach dem Einziehen des Fettes Säure nachzusetzen (34).

Bezüglich der für die einzelnen Lederarten am besten geeigneten Farbstoffe ist festzustellen, daß für die Färbung von Chromoberleder mehrfach Gemische aus sauren und substantiven Farbstoffen empfohlen worden sind (38). Der Sinn einer solchen Kombination ist darin zu erblicken, daß die substantiven Farbstoffe eine satte Oberflächenfärbung liefern, die allein jedoch nicht genügt, da bei dem für Oberleder üblichen starken Glanzstoßen diese sehr oberflächliche Färbung stellenweise durchsichtig wird und ungefärbte Stellen hindurchscheinen läßt, wodurch ein unruhiges Bild entsteht und die Lebhaftigkeit und Reinheit des Farbtones sehr leidet. Es ist daher notwendig, auch die unmittelbar unter der Narbenoberfläche befindliche sehr dicht strukturierte Faserschicht gleichmäßig durchzufärben. Diese Aufgabe sollen die sauren Farbstoffe erfüllen. Die Verwendung derartiger Mischungen kann anderseits dann Nachteile bringen, wenn die verwendeten Farbstoffe im Farbton nicht gut übereinstimmen. Es ist nicht angängig, einen gelbbraunen Oberflächenfärber zusammen mit einem einfärbenden Abdunkler zu verwenden, oder umgekehrt, da der einfärbende Farbstoff infolge seiner geringeren Bindefestigkeit noch während der Trocknung des Leders wandert. Das Leder trocknet an seinen verschiedenen Teilen unterschiedlich rasch, so daß Fleckenbildung in diesen Fällen unvermeidlich ist (35). Bei derartigen Kombinationen von Farbstoffen, von denen der eine eine gute, der andere eine geringere Affinität zum Leder hat, ist daher darauf zu achten, daß beide Farbstoffe im Farbton sorgfältig aufeinander abgestimmt sind (36). Auch für Chevreaux- und Bekleidungsleder, bei welchen Durchfärbung erwünscht ist, kommen derart abgestimmte Kombinationen in Frage. In der letzten Zeit sind unter der Bezeichnung Igenalfarbstoffe Spezialprodukte auf dem Markt erschienen, die diesen Anforderungen besonders gerecht werden (37).

Für die Färbung von Handschuhledern verschiedenster Gerbung (Glacé-, Nappa-, Chrom- oder Sämischgerbung), die besonders licht- und waschecht gefärbt sein sollen, hat sich die Verwendung der Metallkomplexfarbstoffe eingeführt. Unter Bezeichnungen wie Eranilfarbstoffe, Neolanfarbstoffe, sind gut ausgestattete Sortimente im Handel, die die Einstellung der zahlreichen Modetöne, in denen diese Leder gefärbt werden, gestatten (38).

Auch für die Schwarzfärbung von Velourledern sind Spezialerzeugnisse unter Bezeichnungen wie Chromlederechtschwarzmarken, Dermacarbon B konz. entwickelt worden (39). Zur Erzielung eines besonders reibechten schwarzen Velourleders wird empfohlen, die chromgegerbten Häute mit Chromlederschwarz zu färben und mit Paraphenylendiamin sowie schließlich mit Wasserstoffsuperoxyd nachzubehandeln (40).

Sämischleder, d. h. mit oxydierbaren Fetten (Tranen) gegerbtes Leder verträgt auch eine gewisse Beanspruchung durch alkalische Färbebäder. Für diese Ledersorte kommt daher auch die Verwendung von Küpenfarbstoffen, insbesondere Schwefelfarbstoffen in Frage (41). Besonderes Interesse verdienen hier die Immedialleukofarbstoffe, die ohne Zusatz von Schwefelnatrium wasserlöslich sind und infolge ihrer geringen Alkaliwirkung sogar für die Färbung von Wolle empfohlen werden (42).

Synthetisch gegerbte Leder lassen sich am besten mit solchen Farbstoffen färben, die neben sauren Gruppen auch gleich viele oder mehr basische Gruppen enthalten. Es kommen daher die im theoretischen Teil erwähnten amphoteren Farbstoffe wie z. B. Cyanol extra, Säurefuchsin usw. sowie die Reihe der Janusfarbstoffe in Frage (43).

Auch Pflanzenfarbstoffe spielen für die Färbung von Leder noch eine gewisse Rolle, besonders Blauholz wird noch häufig neben Teerfarbstoffen mitverwendet (44). Es ist jedoch zu beachten, daß die im

Handel befindlichen Blauholzextrakte je nach Oxydationsgrad von sehr verschiedener Beschaffenheit und durch unterschiedlichen Gehalt an Hämatoxylin bzw. Hämatin gekennzeichnet sind (45). Als Färbereihilfsmittel werden auch die verschiedenen Katechuarten herangezogen, brauner Katechu, Gambir und Katechu Pegu, deren Mitverwendung das Glanzstoßen der Leder erleichtern und eine recht gut waschechte, allerdings sehr wenig lichtechte Grundlage für Brauntöne darstellen soll (46).

Die für die Färbung von Leder in Betracht kommenden Hilfsmittel ordnet man zweckmäßig danach, ob sie in Lösung Ionen bilden oder nicht und welche Ladung diese Ionen im ersteren Fall tragen. Bei der Bedeutung der elektrischen Ladung des komplexen Haut-Gerbstoffgebildes für den Färbevorgang ist eine Beeinflussung dieser Ladung gleichbedeutend mit einer Beeinflussung der Färbevorgänge. Die meisten der für die Veredelung von Leder heute in Gebrauch stehenden Hilfsmittel üben neben der ihnen zukommenden Netzwirkung einen Einfluß auf die Ladung der Lederfaser aus. Da diese fast ausnahmslos positiv ist, kommt den Hilfsmitteln, die Anionen bilden, die größte Bedeutung zu. Sie ziehen wie anionische Farbstoffe auf und besetzen einen Teil der auf der Faser verfügbaren Plätze. Die Affinität der Lederfaser für anionische Farbstoffe wird daher verringert, die Färbung erfolgt gleichmäßiger. Diese Verringerung der Affinität ist für die Färbung des Leders von besonderer Bedeutung, einmal weil die Lederfaser im allgemeinen eine im Vergleich mit der tierischen Textilfaser ungleich höhere Affinität für anionische Farbstoffe besitzt und zum anderen, da das Ledergefüge von Natur aus einen ungleichmäßigen Aufbau besitzt, der durch die Anlagerung der Gerbstoffe in der Regel noch betont wird. Auch solche Stoffe, die die affinitätssteigernde Wirkung mineralischer Gerbstoffe aufheben, kommen daher als Egalisiermittel für die Färbung mineralgegerbter Leder in Frage.

Von anionenaktiven Hilfsmitteln für die Färbung von Leder spielen die Neutralsalze höhermolekularer aromatischer gerbender Sulfosäuren (Tamole) eine besondere, wichtige Rolle (47). Wegen der ihnen zukommenden besonderen netzenden und emulgierenden Eigenschaften sind weiter höhermolekulare aliphatische Sulfosäuren (Igepone) und Schwefelsäureester höhermolekularer Alkohole von Bedeutung. Werden derartige anionenaktive Hilfsmittel in Form ihrer Neutralsalze für die Färbung von Chromleder angewendet, so üben sie gleichzeitig eine neutralisierende Wirkung aus, da sie sich mit der im Leder vorhandenen freien Säure umsetzen unter Bildung löslicher Neutralsalze und sich fixierender Anionen.

Kationenaktive Hilfsmittel kommen besonders da in Frage, wo die Affinität des Leders durch gewisse Gerbstoffe allzusehr beeinträchtigt ist, so daß keine vollen Färbungen an der Lederoberfläche mehr erhalten werden.

Hilfsmittel, die keine Ionen bilden, also ohne ausgesprochene Ladung in ihren Lösungen vorliegen, verdanken ihre Wasserlöslichkeit elektrisch neutralen hydrophilen Gruppen, z. B. einer Häufung von Äthergruppen (Igepale, Peregal). Sie ändern den Aggregierungszustand mancher Farbstoffe in ihrer Lösung und beeinflussen dadurch den Färbevorgang (48). Beim Färben von mineralgegerbten Ledern sind sie als solche Netzmittel, deren Wirkung nicht durch eine Wechselwirkung mit der Lederfaser beeinträchtigt wird, unter Umständen von Wert, beispielsweise zum Aufwalken (Netzen) trockener Leder (Velour- und Handschuhleder), die gefärbt werden sollen.

III. Patentschau.

Durch die Verwendung besonderer Färbeeinrichtungen sind nachstehende Verfahren gekennzeichnet:

Brit. P. 309609 vom 13. 4. 1929, ausg. 6. 6. 1929. L. Volonte, Sarano, Italien. Man färbt Häute in einem aus zwei Kammern bestehenden Gefäß, die Kammern sind durch ein außerhalb des Gefäßes angebrachtes Rohr, das mit einer Schraube versehen ist, verbunden, so daß die Flotte nach beiden Richtungen gefördert werden kann.

Franz. P. 712035 vom 24. 2. 1931, ausg. 29. 9. 1931. Soc. des Produits Peroxydées, Frankreich. Man behandelt Pelzwerk oder Leder, das gegenüber der Einwirkung von Farbstofflösungen empfindlich ist, mit festen Adsorptionsmitteln, die mit den Behandlungsflüssigkeiten getränkt sind, längere Zeit in rotierenden Schüttelapparaten.

Die Anwendung besonderer färbender Mittel beanspruchen:

Holl. P. 8332 vom 30. 12. 1919, ausg. 15. 2. 1923. Soc. An. des Anciens Etabl. A. Combé et fils, Paris. Zur Herstellung goldfarbener Leder wird es mit Lösungen von Fuchsin, Methylviolett, Tannin und geringen Mengen von Schellack in Methanol und etwas Nitrobenzol, gegebenenfalls noch Amylalkohol behandelt.

Russ. P. 20742 vom 26. 1. 1929, ausg. 31. 5. 1931. U. P. Schawrow, USSR. Die in üblicher Weise extrahierten gerbstoffhaltigen Farbhölzer werden erneut unter Ätzalkalizusatz extrahiert und die Leder mit diesem Extrakt unter Zusatz von Metallbeizen behandelt.

Brit. P. 779801 vom 15. 10. 1934. Imp. Chem. Ind. Ltd. Pflanzlich gegerbte oder mit Pflanzenfarbstoffen gefärbte Leder werden mit Lösungen von Diazoverbindungen behandelt. Man erhält waschechte Färbungen, besonders dann, wenn Diazoverbindungen wasserunlöslicher Amine verwendet werden.

Brit. P. 780491, Rudolf H. Engeland, Saar/Deutschland. Man läßt Lösungen von Diazoverbindungen auf die Häute einwirken. Verwendet man Diazoverbindungen, die saure Gruppen, z. B. SO_3H-Gruppen, enthalten, so erhält die Haut Affinität für basische Verbindungen, z. B. Metalloxyde. Bei Anwesenheit von basischen Gruppen in der Diazoverbindung erhält die Haut die Eigenschaft, saure Verbindungen, z. B. Tannin, zu binden.

DRP. 636880, Kl. 8m, vom 3. 3. 1934, ausg. 16. 10. 1936 sowie Zusatz DRP. 637810, Kl. 8m, vom 16. 3. 1935, ausg. 27. 10. 1936. Zschimmer und Schwarz, Chem. Fabrik, Döhlau-Thür. Die fertig gegerbten Leder werden mit durch Alkaliaufschluß besonders von jungen Braunkohlen gewonnenen Huminsäuren in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung, gegebenenfalls unter Zusatz sulfogruppenhaltiger Netzmittel behandelt.

Brit. P. 305949 vom 11. 2. 1929. Ciba, Basel. Mit Tonerde oder Chrom gegerbtes Leder wird mit Chromverbindungen von Beizenfarbstoffen unter Einhaltung besonders milder Bedingungen gefärbt.

Russ. P. 14923, ausg. 30. 4. 1930. U. A. Sicho und J. A. Cheilow. Das Leder wird zuerst mit einer Anilinlösung, gegebenenfalls unter Zusatz von Fetten, Ölen und Lösungsmitteln eingerieben und darauf mit einer angesäuerten Lösung von Chromaten, gegebenenfalls unter Zusatz von Sauerstoffüberträgern wie Cu oder V-Salzen bei 60—70° C gewalkt und dann gewaschen.

Brit. P. 303523 vom 5. 1. 1929. Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel. Man behandelt Sämischleder zunächst mit Oxydationsmitteln wie H_2O_2, Perboraten, Halogenen, Halogenamiden, färbt dann mit Küpen- oder Schwefelfarbstoffen und behandelt mit Oxydationsbändern nach, die Alkalibichromat oder Nitrit enthalten.

Tschechosl. P. 32564 vom 24. 11. 1926, ausg. 10. 6. 1930. Leder wird in gelben bis braunen Nuancen durch Behandeln mit Lösungen der Titandoppelsalze mit Alkalimetallen gefärbt.

Belg. P. 388275 vom 3. 5. 1932. S. Bronfenberger, Brüssel. Zur Erzielung von jaspisfarbigen Tönen auf Leder wird dieses mit einer Stärkelösung bestrichen und dann in eine Lösung gebracht, die Natriumbichromat und Pikrinsäure enthält.

Die Entwicklung von Farbstoffen auf der Lederfaser, der wegen der dabei erreichbaren besonderen Echtheitseigenschaften für einige Lederarten (Velourleder, Handschuhleder) eine beschränkte Bedeutung zukommt, wird beansprucht durch:

Österr. P. 113672 vom 5. 8. 1928 sowie

Franz. P. 656691 vom 29. 5. 1928, Verein für chem. u. metallurg. Produktion, Aussig/Elbe. Man tränkt die tier. Faser mit kupplungsfähigen Verbindungen, die die Gruppe $—SO_2NH—$ oder $—SO_2NH_2—$ einmal oder mehrfach enthalten, gegebenenfalls unter Zusatz von Formaldehyd und kuppelt dann mit Diazoverbindungen.

DRP. 551680, Kl. 8m, vom 26. 7. 1927, ausg. 4. 6. 1932. I. G. Farbenindustrie A. G. Man behandelt das zu färbende oder zu bedruckende Leder mit Azonaphthenchinonen oder substituierten Isatinen oder seinen reaktionsfähigen Derivaten und mit zur Erzeugung indigoider Farbstoffe aus diesen Produkten geeigneten weiteren Komponenten getrennt oder gemeinsam und entwickelt dann auf der Faser.

Franz. P. 792641 vom 18. 7. 1935, ausg. 7. 1. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G. Man behandelt Leder in beliebiger Reihenfolge mit kupplungsfähigen sulfonierten Azokomponenten und mit Diazoverbindungen oder Verbindungen, die in gleicher Weise wie Diazoverbindungen reagieren.

Brit. P. 470787 vom 21. 2. 1936 bzw. 23. 8. 1937.

Franz. P. 818139 vom 20. 2. 1937 bzw. 18. 9. 1937. Imp. Chem. Ind. Ltd. Leder, insbesondere nicht vegetabilisch gegerbtes Leder, behandelt man zuerst mit Lösungen von Naphthylamin- oder Aminonaphtholsulfosäuren oder ihren Derivaten, die keine Sulfamidgruppe enthalten. Danach kuppelt man Diazoverbindungen primärer aromatischer Amino- oder Aminoazoverbindungen ohne Sulfo- oder Karboxylgruppen bei einem p_H zwischen 3 und 9.

Nachstehende Patente beanspruchen sauerziehende Lederfarbstoffe:

Brit. P. 338930 vom 22. 7. 1929, ausg. 24. 12. 1930. I. G. Farbenindustrie A. G.

DRP. 533963, Kl. 22a, vom 28. 4. 1929, ausg. 21. 9. 1931. I. G. Farbenindustrie A. G.

DRP. 535671, Kl. 22a, vom 4. 7. 1929, ausg. 14. 10. 1931. I. G. Farbenindustrie A. G. Zusatz zu vorstehendem.

Franz. P. 805572 vom 30. 4. 1936, ausg. 24. 11. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.

Monoazofarbstoffe werden nach folgenden Verfahren erhalten:

Brit. P. 313927 vom 19. 6. 1929. I. G. Farbenindustrie A. G.

Franz. P. 728186 vom 12. 12. 1931, ausg. 30. 6. 1932. I. G. Farbenindustrie A. G.

Brit. P. Anm. 26757/35 vom 19. 11. 1934. I. R. Geigy A. G.

DRP. 625850, Kl. 22a. Imp. Chem. Ind. Ltd., London.

DRP. 628961, Kl. 22a, vom 6. 6. 1935, ausg. 20. 4. 1936. Imp. Chem. Ind. Ltd., London (Zusatz zu vorstehendem).

Franz. P. 799316 vom 14. 2. 1935, ausg. 11. 6. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.

Brit. P. 457787 vom 4. 6. 1935, ausg. 31. 12. 1936. Imp. Chem. Ind. Ltd., London.

DRP. Anm. J. 53911, IVa/8m, einger. 18. 12. 1935. I. G. Farbenindustrie A. G.

Franz. P. 811840 vom 13. 10. 1936, ausg. 23. 4. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.

Monoazofarbstoffe, die die Eigenschaft haben, Leder, besonders Chromleder, stark ein- oder durchzufärben, werden nach folgenden Verfahren erhalten:

Brit. P. 438398, Druckschrift erschienen 12. 12. 1935. J. R. Geigy A. G.

DRP. Anm. G. 87034 vom 7. 12. 1933. J. R. Geigy A. G.

Brit. P. 447906 vom 19. 11. 1934. J. R. Geigy A. G.

Brit. P. 448016 vom 19. 11. 1934. J. R. Geigy A. G.

Franz. P. 803467 vom 14. 3. 1936, ausg. 1. 10. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.

Franz. P. 812248 vom 15. 10. 1936, ausg. 3. 5. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.

Franz. P. 813140 vom 5. 11. 1936, ausg. 26. 5. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.

Die folgenden Patente beschreiben die Herstellung bzw. Verwendung von Dis-, Tris- und Tetrakisazofarbstoffen, die braune Farbtöne liefern:

Brit. P. 316822 vom 29. 10. 1928, ausg. 29. 8. 1929. J. G. Bottomley und Emerson Ltd. und William David Earnshaw, Brighouse, Yorkshire.

USA. P. 1690318, ausg. 6. 11. 1928. Granelli Dyestuff Corporation, New York.

Brit. P. 371866 vom 28. 1. 1931, ausg. 26. 5. 1932. Imp. Chem. Ind. Ltd., London.

Brit. P. 373689 vom 13. 3. 1931, ausg. 23. 6. 1932. Williams (Hounslow) Ltd. und Herbert Ackroyd, Hounslow.

Brit. P. 423183 vom 26. 7. 1933. E. J. Dupont de Nemours u. Co.

Brit. P. 424262. Robert Schuloff, Wien.

Brit. P. 435477 vom 23. 3. 1934, ausg. 17. 10. 1935. E. J. Dupont de Nemours u. Co., Delaware USA.

Brit. P. 455643 vom 25. 4. 1935, ausg. 19. 11. 1936. Imp. Chem. Ind. Ltd., London.

Franz. P. 811617 vom 6. 10. 1936, ausg. 19. 4. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.

Schwarze Dis-, Tris- oder Tetrakisazofarbstoffe für Leder werden beschrieben durch:

Franz. P. 640225, ausg. 9. 7. 1928. I. G. Farbenindustrie A. G.
DRP. 566471, Kl. 22a. Chem. Fabrik, vorm. Sandoz, Basel.
DRP. 582399, Kl. 22a, vom 17. 6. 1932, ausg. 14. 8. 1933. Chem. Fabrik, vorm. Sandoz, Basel. (Zusatz zu vorstehendem.)
Franz. P. 788238 vom 2. 4. 1935. I. G. Farbenindustrie A. G.
Franz. P. 804316 vom 27. 3. 1936, ausg. 21. 10. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.
Franz. P. 806714 vom 23. 5. 1936, ausg. 23. 12. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.

Für die Lederfärberei geeignete Polyazofarbstoffe werden beschrieben durch:
Brit. P. 423521 vom 4. 3. 1933. E. J. Dupont de Nemours u. Co.
Franz. P. 804351 vom 30. 3. 1936, ausg. 22. 10. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.
Franz. P. 815510 vom 24. 12. 1936 und
Brit. P. 469646 vom 11. 1. 1937. Ciba, Basel.
Franz. P. 812304 vom 23. 10. 1936, ausg. 7. 5. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.
Brit. P. 465174 vom 4. 11. 1935, ausg. 27. 5. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.

Kondensations- und Umwandlungsprodukte von Azofarbstoffen haben die nachstehenden Patentschriften zum Inhalt:
DRP. 476457, Kl. 8m, vom 5. 4. 1927, ausg. 17. 5. 1929. I. G. Farbenindustrie A. G.
DRP. 488624, ausg. 31. 12. 1929. I. G. Farbenindustrie A. G.
DRP. 557125, Kl. 22a, vom 1. 3. 1931, ausg. 19. 8. 1932. J. R. Geigy A. G., Basel.
Franz. P. 747643 vom 16. 12. 1932, ausg. 20. 6. 1933. Ciba, Basel.
Franz. P. 800152 vom 30. 12. 1935, ausg. 29. 6. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.
Franz. P. 807361 vom 16. 6. 1936, ausg. 11. 1. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.
Franz. P. 807734 vom 29. 6. 1936, ausg. 20. 1. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.
DRP. 649044, Kl. 22a, vom 5. 10. 1935, ausg. 13. 8. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.
Ital. P. 346199 vom 2. 10. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.
Franz. P. 47691 vom 28. 9. 1936, ausg. 16. 6. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.

Bereits bei einigen der hier beschriebenen Verfahren ist die Möglichkeit der Bildung von Metallkomplexfarbstoffen angedeutet. Die folgenden Patente befassen sich mit der Herstellung derartiger Lederfarbstoffe, von denen zunächst solche von Monoazofarbstoffen genannt seien, die nur eine stark negative löslich machende Gruppe tragen und denen dementsprechend ein ganz besonders hohes Egalisiervermögen zukommt (vgl. Theoretischer Teil).
Brit. P. 316198 vom 19. 3. 1928. I. G. Farbenindustrie A. G.
DRP. 564695, Kl. 22a. Ciba, Basel.
Franz. P. 702388 vom 19. 9. 1930, ausg. 7. 4. 1931.
Brit. P. 671081 vom 8. 3. 1929, ausg. 6. 12. 1929. I. G. Farbenindustrie A. G.
DRP. 566102, Kl. 22a, vom 18. 11. 1930, ausg. 14. 12. 1932. Ciba, Basel. Zusatz zu vorstehendem.
Franz. P. 771969. Ciba, Basel.
Franz. P. 808003 vom 29. 6. 1936, ausg. 27. 1. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.
DRP. Anm. G. 92379, IVa/8m, einger. 5. 3. 1936, bekanntgem. 14. 10. 1937. Ciba, Basel.

Metallkomplexfarbstoffe mit 2 stark sauren Gruppen wurden beschrieben durch:
Brit. P. 310343, ausg. 23. 5. 1929. I. G. Farbenindustrie A. G.
Brit. P. 316847 vom 24. 7. 1928. I. G. Farbenindustrie A. G. Zusatz zu vorstehendem:
DRP. 556541, Kl. 27a, vom 11. 1. 1931, ausg. 13. 8. 1932. I. G. Farbenindustrie A. G.
DRP. 528607, ausg. 1. 7. 1931. I. G. Farbenindustrie A. G.
Brit. P. 352004, ausg. 30. 7. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.
Franz. P. 778962. I. G. Farbenindustrie A. G.
Franz. P. 818044 vom 18. 2. 1937, ausg. 16. 9. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.

Auch Metallkomplexverbindungen von Dis-, Tris- und Polyazofarbstoffen werden als Lederfarbstoffe genannt:
Franz. P. 686194, ausg. 23. 7. 1930. Ciba, Basel.
Franz. P. 750922 vom 17. 2. 1933, ausg. 22. 8. 1933. Ciba, Basel.
Franz. P. 772474 vom 26. 4. 1934. I. G. Farbenindustrie A. G.
Franz. P. 781862 vom 24. 11. 1934, ausg. 23. 5. 1935. I. G. Farbenindustrie A. G.
Brit. P. 455229 vom 15. 4. 1935, ausg. 12. 11. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.
Franz. P. 806945 vom 29. 5. 1936, ausg. 12. 12. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.
Brit. P. 421054 vom 6. 6. 1935. Imp. Chem. Ind. Ltd.
Franz. P. 797418 vom 8. 11. 1935, ausg. 27. 4. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G.
Franz. P. 784829 vom 27. 12. 1934, ausg. 25. 7. 1935. Ciba, Basel.
Franz. P. 814167 vom 28. 11. 1936, ausg. 17. 6. 1937. I. G. Farbenindustrie A. G.

Einige Patentschriften behandeln auch Verbindungen von Metallkomplexfarbstoffen mit anderen Farbstoffen bzw. Verfahren, bei denen Metallkomplexfarbstoffe gemeinsam mit metallfreien Farbstoffen angewendet werden:
Brit. P. 297331 vom 17. 9. 1928, Auszug veröffentl. 7. 11. 1928. Ciba, Basel.
DRP. 622983, ausg. 10. 12. 1935. I. G. Farbenindustrie A. G.
DRP. 607661, Kl. 8m, vom 14. 10. 1933, ausg. 4. 1. 1935. I. G. Farbenindustrie A. G.

Von den verschiedenen Hilfsmitteln für die Lederfärberei seien zunächst die Verfahren genannt, die in erster Linie eine Beeinflussung der Affinität der Lederfaser gegenüber den Farbstoffen bezwecken. Eine Verminderung der Aufnahmefähigkeit für saure und substantive Farbstoffe beschreiben folgende Verfahren:
Franz. P. 691996 vom 15. 3. 1930, ausg. 29. 10. 1930. I. G. Farbenindustrie A. G. Man behandelt das Fasermaterial vor dem Färben mit Di- oder Polyaralkylverbindungen, die Sulfon- oder Karbonsäuregruppen enthalten, oder setzt diese Stoffe dem Färbebad zu.
DRP. Anm. G. 99117 vom 5. 1. 1934. Ciba, Basel. Man behandelt die tierischen Fasern unter Erhal-

tung ihrer Struktur mit Alkalihypobromitlösungen.

Die Steigerung der Affinität für anionische Farbstoffe wird wie folgt beschrieben:

USA. P. 1827163 vom 18. 1. 1930, ausg. 13. 10. 1931. Ritter Chemical Corp., New York. Man behandelt Formaldehyd- oder chromgares Leder, insbesondere Schweden- oder Mochaleder mit Aktivin, dem Na-Salz des p-Toluolsulfonchlorylamids.

Schweiz. P. 176340. Ciba, Basel. Man färbt das tierische Fasermaterial mit essigsauer ziehenden Farbstoffen unter Zusatz von weniger als 1 Proz. vom Gewicht des Färbegutes an kationenaktiven Dispergiermitteln.

Brit. P. 433320 vom 12. 4. 1934, ausg. 5. 9. 1935. Man färbt tierische Fasern mit sulfonierten Azofarbstoffen, die Chrom in komplexer Bindung enthalten, unter Zusatz von weniger als 1 Proz. vom Gewicht des Färbegutes an kationenaktiven Dispergiermitteln.

DRP. Anm. I. 55142 vom 30. 5. 1938. I. G. Farbenindustrie A. G. Man behandelt die gefärbte Ware mit Lösungen der mit Säuren noch Salze bildenden komplexen Metallverbindungen organischer Basen.

Als anionenaktive Hilfsmittel, die als Netz- oder Emulgiermittel wirken, werden genannt:

Brit. P. 736771 vom 6. 5. 1932, ausg. 28. 11. 1932. Dehydag. Schwefelsäureester höherer Fettalkohole, die mindestens 8 C-Atome und in der Kette mehrere Halogenatome enthalten.

DRP. 448527, Kl. 75c, vom 28. 8. 1926, ausg. 22. 8. 1927. H. Th. Böhme A. G., Chem. Fabrik, Chemnitz, Sa. Man verwendet Lösungen oder sonstige Dispersionen der Farbstoffe in fettlösenden Kohlenwasserstoffen gegebenfalls unter Mitverwendung von als Lösungsvermittler dienenden Stoffen wie 1. Alkoholen, Ketonen, Estern, organischen, insbesondere heterozyklischen Basen, 2. Türkischrotölen alkyl. aromatischen Sulfosäuren u. dgl., 3. Gemischen der unter 1 und 2 genannten Stoffe.

USA. P. 1640706 vom 9. 6. 1925, ausg. 30. 8. 1927. Röhm u. Haas Co., Inc. Philadelphia Pens. USA. Das Leder wird vor, während oder nach dem Färben mit einer Lösung oder Emulsion von hydrierten Naphthalinen, wie Tetrahydronaphthalin mit oder ohne Zusatz von Halogenkohlenwasserstoffen behandelt, das hydrierte Naphthalin kann mit Hilfe von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumrizinoleat, Seifen der hydrierten Phenole oder Kresole, sulfonierten oder wasserlöslichen, pflanzlichen, tierischen oder mineralischen Ölen oder Salzen aromatischer Sulfo- oder Karbonsäuren emulgiert werden.

Holl. P. 39854 vom 17. 8. 1934, ausg. 15. 1. 1937. N. V. Chem. Fabrik, Servo u. Meindert Danius Rozenbrock, Delden, Holland. Behandlungsbäder für die Textil-, Leder- und Papierindustrie, enthaltend Verbindungen mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen, einer am Ende oder in der Nähe des Endes befindlichen stark hydrophilen Gruppe und mindestens einer Doppelbindung, die einer Elacoinumlagerung unterworfen ist.

Brit. P. 358535 vom 20. 5. 1930, ausg. 5. 11. 1931. H. Th. Böhme A. G., Chem. Fabrik, Chemnitz. Man verwendet die Sulfonierungsprodukte von zwei- oder mehrwertigen höhermolekularen Alkoholen mit mehr als 10 C-Atomen im Molekül.

Österr. P. 125182 vom 18. 8. 1927, ausg. 26. 10. 1931. H. Th. Böhme A. G., Chemnitz. Man setzt den neutralen oder alkalischen Behandlungsflüssigkeiten Schwefelsäureester oder Säureamide der höher molekularen Säuren der Fett- und Ölreihe zu.

Von kationenaktiven Netzmitteln sind die folgenden beschrieben:

Brit. P. 419941 vom 13. 9. 1933, ausg. 20. 12. 1934. Imp. Chem. Ind. Ltd. Man behandelt pflanzlich gegerbtes Leder ganz oder teilweise mit wässerigen Lösungen quaternärer Ammoniumsalze, die eine von OH-Gruppen freie gesättigte aliphatische Kette mit nicht weniger als 10 C-Atomen enthalten, und färbt dann mit saueren, direkten oder basischen Farbstoffen.

Brit. P. 390218 vom 26. 9. 1931, ausg. 27. 4. 1933. I. G. Farbenindustrie A. G. Man verwendet Bäder, die 0,1—5 Proz. Alkyl- oder Zykloalkylamine mit 8 C-Atomen und mindestens einer Doppelbindung oder wasserlösliche Salze derselben enthalten.

Hilfsmittel, die in wässeriger Lösung keine Ionen bilden und daher in erster Linie die Dispersität der Farbstoffe beeinflussen, werden wie folgt beansprucht:

Brit. P. 380431 vom 10. 4. 1931, ausg. 13. 10. 1932. I. G. Farbenindustrie A. G. Man verestert oder veräthert mindestens eine OH-Gruppe oder COOH-Gruppe enthaltende in Wasser unlösliche organische Verbindungen mit Polyäthylenglykolen, die mindestens 4—OC_2H_4-Gruppen enthalten oder mit deren Monoestern und Monoäthern.

Brit. P. 434424 vom 27. 2. 1934, ausg. 26. 9. 1935. Imp. Chem. Ind. Ltd. Moellon und Degras und ähnliche Fettstoffe werden mit Äthylenoxyd, gegebenenfalls in Gegenwart katalytisch wirkender Substanz, kondensiert.

DRP. 627908 vom 1. 8. 1933, ausg. 26. 3. 1936. L. Jablonsky, Berlin. Abgewelkte Chromleder werden mit Polyglyzerin behandelt.

Franz. P. 790041 vom 15. 5. 1935. F. Cakker, Ges. f. elektrochem. Industrie. Man setzt den Behandlungsflüssigkeiten Ester aus Oxykarbonsäuren und Alkoholen mit mehr als 3 C-Atomen zu.

Franz. P. 748091 vom 27. 12. 1933, ausg. 28. 6. 1933. I. G. Farbenindustrie A. G. Man verwendet Äther, die durch Kondensation von primären aliph. Alkoholen mit mindestens 8 C-Atomen und Mono-, Di- oder Triäthylglykol erhältlich sind.

Auch Hilfsmittel, deren Wirkungsweise in verschiedener Richtung geht, nehmen einen Platz in der Patentliteratur des letzten Jahrzehntes ein:

USA. P. 2069925 vom 23. 3. 1933. George R. Pensel, Amsterdam N. Y.

Can. P. 359644 vom 21. 10. 1935, ausg. 4. 8. 1936. Man behandelt die Leder vor dem Färben mit einer 1—10proz. Lösung von Zitronen-, Ameisen-, Milch-, Malon-, Oxal-, Phosphor- oder Weinsäure in Methanol.

Brit. P. 416016 vom 4. 3. 1933, ausg. 4. 10. 1934. Imp. Chem. Ind. Ltd. Man behandelt Chromleder vor dem Färben mit basischen Farbstoffen mit einer komplexen Heteropolysäure von der Art der Phosphorwolframmolybdänsäure oder Salzen derselben, die entweder Molybdän oder Wolfram oder beide enthalten.

Franz. P. 734932 vom 9. 4. 1932, ausg. 31. 10. 1932. I. G. Farbenindustrie A. G. Man verwendet Ammoniumsalze substantiver Azofarbstoffe unter Zusatz von Harnstoff.

Franz. P. 762985 vom 27. 10. 1935, ausg. 21. 4. 1934. Ciba, Basel. Man verwendet Färbebäder, die Harnstoff oder seine Derivate enthalten.

Franz. P. 604547, ausg. 6. 5. 1926. Albert Vivaire. Man setzt den Färbebädern Aluminiumstearat, gegebenenfalls noch Bakelit zu.

Franz. P. 791763 vom 17. 12. 1935. I. G. Farbenindustrie A. G.

Brit. P. 444184 vom 13. 3. 1936. I. G. Farbenindustrie A. G. Man verwendet beim Färben mit sauren oder substantiven Farbstoffen Puffersalze von neutraler oder saurer Reaktion mit.

Schrifttum.

1. C. Felzmann, Collegium **1933**, 373ff. Vergleiche ferner K. H. Meyer und H. Fikentscher, Melliands Textilber. **7**, 605 (1936).
2. H. Salt, J. Soc. Dyers Colourists **44**, 134 (1928); G. A. Bravo und F. Baldracco, Cuir techn. **24**, 427 sowie Collegium **1932**, 338, weiter Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti **10**, 143 sowie Collegium **1932**, 772; F. Hundeshagen, Collegium **1932**, 854.
3. A. W. Thomas und M. D. Kelly, J. Amer. chem. Soc. **44**, 195 (1922); K. H. Gustavson und Foster, ebenda **48**, 489 (1926); C. G. Hsiao und R. O. Wilson, J. Amer. Leather Chemists Ass. **27**, 500 (1932).
4. L. M. Chapman, D. M. Greenberg und C. L. A. Schmidt, J. biol. Chemistry **72**, 707 (1927).
5. L. R. Parks und H. C. Beard, Amer. Dyestuff Reporter, **24**, 558; L. R. Parks und P. G. Bartlett, ebenda **24**, 576; F. L. Goodall, J. Soc. Dyers Colourists **51**, 405.
6. W. Schindler und K. Klanfer, Kolloid-Beih. **31**, 101 (1930).
7. A. Porai-Koschitz, J. prakt. Chem. **137**, 179; J. Soc. Dyers Colourists **52**, 19.
8. G. Otto, Collegium **1933**, 586.
9. E. Elöd und A. Köhnlein, Collegium **1933**, 754.
10. R. H. Mariott, J. Int. Soc. Leather Trades Chem. **18**, 203 (1934).
11. G. Otto, Collegium **1934**, 597.
12. G. Otto, Collegium **1935**, 371.
13. E. Elöd und H. Hänsel, Collegium **1933**, 763 sowie Egon Elöd, Trans. Faraday Soc. **29**, 327 (1933).
14. W. Ender und A. Müller, Melliands Textilber. **18**, 732 (1937).
15. Richard Kuhn, Naturwiss. **20**, 623 (1932).
16. W. Ender, Angew. Chem. **1937**, 629 sowie Melliands Textilber. **19** (1938).
17. Anacker, Melliands Textilber. **17**, 332 (1936).
18. L. R. Parks und P. G. Bartlett, Amer. Dyestuffs Reporter **24**, 529, 536.
19. M. C. Lamb und L. Goldmann, J. Soc. Dyers Colourists **49**, 25758; D. Woodroffe und S. J. Hill, J. Intern. Soc. Leather Trades Chem. **14**, 203.
20. A. S. Margulis, J. S. Petrow, A. N. Gassnikow, Leder- u. Schuhwarenind. d. USSR. **14**, 713 (1935).
21. E. Belavsky und Z. Kratky, Technika Hlidka Koželužcka **13**, 3 (1937); H. C. Merill, Amer. Dyestuffs Reporter **32**, 65 (1931).
22. Cesare Schiaparelli, Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti **13**, 121 (1935); G. Génin, Halle aux Cuirs (Suppl. techn.) **1933**, 114.
23. W. Schindler, K. Klanfer, E. Flaschner, Collegium **1929**, 472; E. Immendörfer, Collegium **1926**, 421; D. Jordan Lloyd, Leather Trades Rev. **68**, 64 (1935).
24. E. Stiasny, Collegium **1912**, 293; ebenda **1926**, 420; Gerbereichemie, Chromgerbung **1931**, 491ff.
25. G. Otto, Collegium **1934**, 597.
26. D. W. Symmes, Amer. Dyestuffs Reporter **30**, 46 (1929).
27. H. C. Merill, Amer. Dyestuffs Reporter **32**, 52 (1931).
28. G. Krausz, Gerber **58**, 51, 59.
29. D. Woodroffe, Chem. Age **26**, Nr. 672; Amer. Dyestuffs Reporter, Suppl. 27.—28; G. Génin, Halle aux Cuirs (Suppl. techn.) **1932**, 256.
30. M. C. Lamb, Leather World **24**, 790; Leather Manufacturer **43**, 260.
31. M. C. Lamb, Leather World **25**, 461, weiter J. Soc. Dyers Colourists **49**, 105; Cuir techn. **22** (26), 145.
32. Leather Trades Rev. **69**, 1454 und 1489 (1936); N. Jegorin und A. Menkuss, Westnik kostewenstoi Promyschlennosti i Torgowli **1930**, 521.
33. M. C. Lamb und Royce Denyer, Hide and Leather **82**, Nr. 10; Leather World **23**, 10; M. C. Lamb und S. A. Gilman, Cuir techn. **20**, 426 (1931); D. Woodroffe, J. Intern. Soc. Leather Trades Chemists **15**, 593 (1931).
34. D. Woodroffe, J. Intern. Soc. Leather Trades Chemists **14**, 353 (1930).
35. T. E. Bradbury, Cuir techn. **27**, 327, 351, 364 (1934).
36. Leather Trades Rev. **69**, 609 (1936).
37. Ledertechnische Rundschau **28**, 15.
38. F. T. Herndl, Chem. Age **18**; Amer. Dyestuffs Reporter, Suppl. 35 und 45 (1928).
39. G. Weiß, Ledertechnische Rundschau **24**, 27; Chas. A. McNeil, J. Amer. Leather Chem. Ass. **23**, 361.
40. M. C. Lamb und Royce Denyer, Cuir techn. **20**, 392 (1931).
41. Cuir techn. **25** (29), 320 (1936).
42. G. Rudolph, Kunstseide **17**, 457 (1935); weiter R. Haynn, Melliands Textilber. **17**, 58 (1936).
43. G. Knowles, J. Intern. Soc. Leather Trades Chemists **14**, 562 (1930).
44. Frederik L. Hilbert, Hide and Leather **91**, Nr. 2, 19 (1936); G. A. Metlitzkaja, A. B. J. Zuckermann, Zbl. wiss. Forsch. Inst. Led.-Ind. **1934**, 216.
45. Cuir techn. **25**, 252 (1936).
46. Cuir techn. **25**, 72 (1936).
47. G. Otto, Collegium **1933**, 590; **1934**, 602.
48. E. Valkó, Kolloidchem. Grundlagen d. Textilveredlung (Berlin 1937), 521.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 IV. Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen

der

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

April 1938

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Februar-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Breuer, Dr. Franz, Wien I, Lobkowitzplatz 1.
Hönsch, Dr. W., Kyritz/Prignitz, Stärkefabrik.

Adressen-Änderungen

Blom, Dr. A. V., Zürich (Schweiz), Straße abändern in Tannenstr. 1.
Claussen, Dr. med. habil., früher Frankfurt a. M., jetzt Cronberg i. Taunus, Altkönigstr. 5.
Csesch, Dr.-Ing. H., früher Breslau, jetzt Gleiwitz/O.-Schles., Lösch-Str. 22.
Gamm, Dr. phil. Walter, Chemiker, Harburg-Wilhelmsburg I, Straße abändern in Kasernenstraße 1a.
Hönig d'Orville, Dipl.-Ing. Gustav, früher Frankfurt a. M., jetzt Mannheim D4, 6 III.
Kroepelin, Prof. Dr. H., früher Istanbul-Beyazit, jetzt Schwarzheide über Ruhland (O.-L.), Wandelhof 96.
Meyer, Dr. Hans, früher Hamborn, jetzt Schömberg bei Wildbad (Württbg.).
Mischke, cand. chem. Werner, Leipzig, die Wohnungsanschrift verwenden: Leipzig C 1, Hospitalstraße 25.
Moll, Dr. Friedrich, früher Mannheim, jetzt Schkopau über Merseburg, Siedlung 2.
Nowatke, Dr. Victor, früher Posen, jetzt Krakau (Polen), ul. Zygmunta Augusta 1.
Rackemann, Ing.-Chem. Kurt, Bad Blankenburg (Thür.), Straße abändern in Saarstr. 12.
Rudolph, Dr. Hans, Bietigheim (Württbg.), jetzt Riedstr. 11.
Sata, Dr. Naoyasu, Osaka, Anschrift jetzt: Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität, Osaka, Nakanosima (Japan).
Schmied, Dr.-Ing. Richard, früher Dortmund, jetzt Schweinfurt, Landwehrstr. 19.
Ungar, Dr. Georg, früher Brünn, jetzt Physikalisch-chemisches Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag, Prag I (C.S.R.), Husova 5.
Yamaguchi, Prof. Dr. Bunnosuke, Anschrift muß lauten: Aeronautical Research Institute, 2364 3-Chome Setagayo, Tokyo (Japan).

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Tagesnachrichten

Berlin. Dr.-Ing. habil. A. Dietzel, Leiter der technolog. Abteilung am KWI. für Silikatforschung Berlin, wurde die neu geschaffene Dozentur für das Fach Glas- und Emailtechnik in der Fakultät für allgemeine Wissenschaften an der T. H. Berlin verliehen.

Die Auerforschungsstiftung hat für die im Dezember 1936 gestellten acht Preisaufgaben den Herren Dr. med. H. A. Oelkers, Dozent am Pharmakologischen Institut der Universität in Hamburg, und Dr. E. Vincke vom Pharmakologischen Institut der Universität in Hamburg, für die Bearbeitung der Preisaufgabe Nr. 8 „Die spezifische Wirkung der seltenen Erden auf das Blutbild und das Gefäßsystem" einen Preis von RM 1000.— verliehen. — In Würdigung der geleisteten Arbeit erhielt Herr Dr. med. Wilhelm Schröder, Erlangen, zu der oben erwähnten Preisaufgabe Nr. 8 einen Betrag von 500 RM, Dr. Hans Tollert, Berlin, zur Preisaufgabe Nr. 5 „Angabe physikalischer Konstanten von reinen Metallen aus der Gruppe der dreiwertigen seltenen Erden" und Dr. Walter Schulz, Berlin-Friedrichshagen, zur Preisaufgabe Nr. 7 „Worauf beruht die Trübungswirkung von Zirkonoxyd und Zeroxyd, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt sind, auf Emails, und wie wird diese Wirkung durch die Zusammensetzung dieser Emails beeinflußt?" je einen Betrag von 300 RM ausgezahlt.

Die gemeinsame Arbeitstagung der Fachgruppe Apparatebau der Wirtschaftsgruppe Maschinenbau der DECHEMA Deutsche Ges. für chem. Apparatewesen E.V. ist vom 8. April auf Donnerstag, den 28. April 1938, in Berlin verlegt worden.

Bonn. Geheimrat Dr. Heinr. Kayser, früherer langjähriger Inhaber des Lehrstuhls für Physik und Direktor des Physikalischen Instituts, vollendete am 16. März 1938 das 85. Lebensjahr.

Breslau. Studienrat Dr. Ferencz Jüttner, nichtbeamteter a. o. Prof. für technische Physik in der Philosophischen Fakultät der Universität, vollendete am 28. Februar d. Js. sein 60. Lebensjahr.

Prof. Dr. C. A. Rojahn, Leiter des Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie an der Universität Halle, zuletzt Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Breslau, ist im Alter von 48 Jahren gestorben.

Dresden. Zeitschrift für Altersforschung. Die Erforschung der Probleme des Alters und des Alterns hat sich in den letzten Jahren in steigendem Maße entwickelt, sind doch hieran die verschiedensten Disziplinen interessiert. Pathologie, Physiologie, Veterinärmedizin, Zoologie, Botanik, Chemie und zahlreiche andere Grenzgebiete behandeln Probleme der Alterung, des Alterns, des Alters. Vielfach ergeben sich dabei gemeinsame Grundlagen, gemeinsame Richtlinien, gemeinsame Ziele der Arbeit. Die Hypothesen und Ergebnisse der einen Disziplin sind häufig wertvolle Grundlagen für die Arbeiten der Nachbardisziplinen. Bisher waren jedoch all diese Arbeiten zersplittert und den Nachbardisziplinen nicht zugänglich. Deshalb erwies es sich als notwendig, ein Sammelorgan für die Erforschung des Alterns zu schaffen, welches in Originalarbeiten und vor allem auch in Sammelberichten und das Wesentliche zusammenfassenden Referaten über alle Arbeiten der Weltliteratur berichtet. Diesem Zweck dient die seit diesem Jahre erscheinende „Zeitschrift für Altersforschung", Organ für Erforschung der Physiologie und Pathologie der Erscheinungen des Alterns, in Gemeinschaft mit A. Dietrich, A. Jarisch, A. Schittenhelm herausgegeben von Geheimrat Prof. Dr. E. Abderhalden und Prof. Dr. M. Bürger (Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig). Diese neue Zeitschrift wird zwanglos etwa viermal jährlich erscheinen.

Frankfurt a. M. Geh. Reg.-Rat Dr. phil. Richard Wachsmuth, emer. o. Prof. für experimentelle Physik, beging am 21. März 1938 seinen 70. Geburtstag.

Am 2. und 3. Juni 1938 findet in Frankfurt a. M. im Städt. Krankenhaus, Weigertstr. 3, die 3. Frankfurter Konferenz für medizinisch-naturwissenschaftliche Zusammenarbeit statt. Thema: Chemie und Physiologie des Eiweißes.

Göttingen. Dozent Dr. K. Zeile wurde der Lehrstuhl für organ. Chemie und organ. Technologie in der math.-naturwiss. Fakultät der Universität Göttingen unter Ernennung zum a. o. Prof. übertragen. Gleichzeitig wurde er zum Abteilungsleiter für organ. Chemie und organ. Technologie am Chemischen Institut ernannt.

Halle a. S. Dr. K. Ziegler, nichtbeamteter a. o. Prof., wurde der Lehrstuhl für Chemie in der naturwiss. Fakultät der Universität Halle unter Ernennung zum a. o. Prof. übertragen.

Hirosima (Japan). Unser Mitglied, Prof. Dr. Susumu Miyamoto von der Universität Hirosima, ist verstorben.

Jena. Geh. Hofrat Dr. Dr.-Ing. h. c. Max Wien, emer. o. Prof. für Physik, ist am 24. Februar im Alter von 71 Jahren gestorben.

Dr. phil. nat. habil. Heinz Raether wurde die Dozentur für das Fach Physik verliehen.

Karlsruhe i. B. Dr. K. Criegee, Marburg, nichtbeamteter a. o. Prof., wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für organische Chemie an der T. H. Karlsruhe übertragen.

Leipzig. Dozent Dr. J. Glathe wurde in der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität der Lehrstuhl für landwirtschaftliche Bakteriologie und Bodenkunde übertragen unter gleichzeitiger Ernennung zum außerplanmäßigen a. o. Prof.

London. The Institution of the Rubber Industrie hält vom 23. bis 25. Mai 1938 eine Kautschuktagung ab. Näheres über die angekündigten Vorträge durch W. F. V. Cox, Secretary, Institution of the Rubber Industry, 12, Whitehall, London, S.W.I.

München. Prof. Dr. Otto Hoenigschmid, Ordinarius für analytische Chemie an der Universität, vollendete am 13. März 1938 das 60. Lebensjahr.

Dr. W. Prandtl, Prof. für anorganische Chemie an der Universität München, beging am 23. März seinen 60. Geburtstag.

Münster i. Westf. Dr. Theodor Weber wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. der Lehrstuhl für physiologische Chemie an der Universität übertragen.

Tübingen. Dr. phil. habil. W. Koschara wurde eine Dozentur für physiologische Chemie an der Universität Tübingen übertragen.

Dr. P. Neber, nichtbeamteter a. o. Prof., wurde zum a. o. Prof. für organ. Chemie in der naturwiss. Fakultät der Universität Tübingen ernannt.

Wien. Vom 5. bis 8. Juli 1938 findet in Wien der I. Kongreß über die Chemie des Holzes sowie die IV. Internationale Konferenz für Holzverwertung statt.

Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin

Briefadresse:
Berlin NW 87
Wegelystraße 1

Telegrammadresse:
Porzellane Berlin

Geräte für Filtration und Dialyse

Ultrafiltriergeräte nach Bechhold-König D.R.P.
für die Ultrafiltration und Elektro-Ultrafiltration
Porzellan-Filtriertiegel, -Filtrierstäbchen D.R.P.
glühbeständig, gewichtskonstant
Nutschen mit auswechselbaren Sieb- oder porösen Schalen
dicht aufeinandergeschliffen, D.R.P.
Heizbare Nutschen mit Bodenheizung D.R.P.
Filtrierkerzen — Ballonfilter
Porzellane für Zentrifugen

Kataloge und Angebote auf Verlangen kostenlos

Synthetisch

hergestellt, aus deutschen Rohstoffen, findet die „TYLOSE" als neuartiges, vielseitiges Kolloid in den verschiedensten Industrien steigende Anwendung. „TYLOSE" dient als Bindemittel, Emulgiermittel, Dispergiermittel, Verdickungsmittel. Tylose läßt sich mit gutem Erfolg anstelle von ausländischen Pflanzenschleimen (Tragant usw.) verwenden. Fordern Sie auch nähere Erläuterungen über

»TYLOSE«

Alleinhersteller: Kalle & Co. Aktiengesellschaft
Wiesbaden-Biebrich

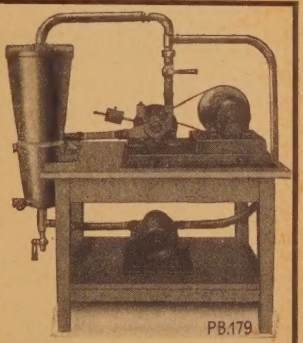
Zu beziehen durch die Farben-Vertretungen der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Emil Paßburg und Berthold Block
PB 80
Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Charlottenburg 4
Fernsprecher: Berlin 963123

Kolloidmühlen
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns. Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich


PB 179

Soeben erschien:

Gerbereichemisches Taschenbuch

Herausgegeben von der Vereinigung akademischer Gerbereichemiker Darmstadt (Vagda)

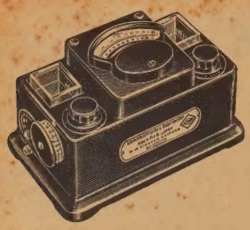
4., vermehrte und verbesserte Auflage
XII und 334 S., mit 65 Abb. Kl. 8°. (1938)
In Leinen geb. RM 10.—

Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKÜNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKÜNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassovermittlung
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassovermittlung zugelassen!)

Chemie-Literatur: neu und alt in großer Auswahl:
Hugo Blanck, Chemiebuchhandlung,
Berlin-Charlottenburg 2, Knesebeckstraße 94
Spezialkataloge gratis!

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

KOLLOIDIK

Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft

Von **Dr. A. von Buzágh**

Privat-Dozent, Adjunkt am II. Chemischen Institut der Königl. Ung. Universität Budapest

XII, 323 S. Mit 68 Abb. u. 18 Tab. (1936)
Preis geheftet RM 15.—, gebunden RM 16.50

Das vorliegende Buch wächst inhaltlich über eine Einführung hinaus und wird zu einem Handwerkszeug für den Forscher, der mit kolloiden Stoffen zu tun hat. Das Buch will kein Lehrbuch sein, sondern die wissenschaftliche und technische Forschung anregen und fördern. Diese hohe Absicht gibt dem Buche einen besonderen Wert, um so mehr, als sie vom Verfasser nicht ausgesprochen wird. (Farben-Zeitung)

Die Anordnung des Stoffes ist klar und übersichtlich, der Inhalt elementar abgefaßt und daher auch für den Anfänger leicht verständlich. (Kunststoffe)

Sowohl der Forscher, für den technische Fragen im Vordergrund stehen, als auch der Wissenschaftler, der die erkenntnismäßigen Grundlagen der Erscheinungsformen der Kolloide zu ergründen sucht, wird der Arbeit von v. Buzágh Beachtung schenken. (Cellulose-Chemie)

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Soeben erschien:

Die Bleivergiftungsgefahr durch Leitungswasser

Bearbeitung des Materials der Leipziger Bleivergiftungsfälle im Jahre 1930 vom juristischen, hygienisch-medizinischen und chemischen Standpunkt

Herausgegeben und bearbeitet von

Dr. Heinrich Fuchß
Rechtsanwalt und Notar
Leipzig

Dr. Hayo Bruns
Prof., vorm. Direktor d. Hygienischen Instituts in Gelsenkirchen, Hannover

Dr. Hugo Haupt
Prof., Chemiker und Sachverständiger für Wassersachen, Bautzen

VIII, 93 Seiten. Preis kartoniert RM 5.—

Das Buch verfolgt den Zweck, an Hand der Erfahrungen, die man im Zusammenhang mit den Leipziger Bleivergiftungsfällen im Jahre 1930 machte, die möglichen Gefahrenquellen einer Vergiftung durch Leitungswasser mit gelöstem Blei aufzuzeigen und gleichzeitig als Ergebnis systematischer Untersuchungen Verhütungsmaßregeln zu geben.

Der Inhalt des Buches gliedert sich in die 3 Teile: A. Juristischer Teil, B. Hygienisch-medizinischer Teil, C. Chemischer Teil, deren Bearbeitung von maßgebenden Fachleuten erfolgte.

Dr. Fuchß, der für den juristischen Teil verantwortlich zeichnet, vertrat bis zur letzten Instanz vor dem Reichsgericht die Interessen der damals von der Bleivergiftung betroffenen Personen und ist daher in der Lage, die rechtliche Seite des Themas aus seinen Kenntnissen und Erfahrungen heraus besonders instruktiv zu behandeln.

Die Bearbeitung des hygienisch-medizinischen Teils und des chemischen Abschnittes durch die Professoren Bruns und Haupt zeichnet sich vor allem durch Gründlichkeit und Vielseitigkeit aus. Der Wert dieser beiden Teile ist nicht so sehr in der kritischen Einstellung zu den Leipziger Vorkommnissen zu sehen, als in der dargebotenen allgemeingültigen Methodik zur Feststellung, Untersuchung, Behandlung bleivergifteten Wassers. Der Inhalt gibt ein eindringliches Bild von der umfassenden Behandlung des Themas und zeigt deutlich, daß die Veröffentlichung keineswegs eine historische Studie ist, sondern ein äußerst fördernder und aktueller **Beitrag zur Vermeidung von Bleivergiftungen durch Wasser in der Zukunft.**

Vgl. Sie auch die Besprechung auf Seite 117/118 dieses Heftes!

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Diesem Heft liegen 2 Prospekte bei: 1. von der Firma Johannes Schuster, Sächsische Staatslotterie-Einnahme, Dresden-A. 1; — 2. von der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., über Miehlnickel, Höhenstrahlung (Ultrastrahlung) und Scheibe, Piezoelektrizität des Quarzes.